



## Mémoire de Master

Présenté par :

-DJATI Sabiha  
-HAMOUR Mouloud

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : chimie des matériaux*

*Thème :*

# Etude de la dissolution des déchets de verre dans un milieu basique

Soutenu le :28/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M <sup>me</sup> BENKHOJA Zohra	Chimie	Présidente
BELAID Sabrina	Chimie	Examinatrice
M <sup>me</sup> BRAHMI Daouia	Chimie	Encadreur

2015-2016

## Remerciements

Nous tenons à remercier notre promotrice **M<sup>me</sup> BRAHMI née INGRACHEN Daouia** d'avoir encadré et guidé notre travail, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses.

Nos remerciements vont à **M<sup>me</sup> BENKHODJA Zahra** d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de Master, **M<sup>me</sup> BELAID Sabrina** d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos remerciements vont aussi, à tous les techniciens de laboratoire du département de chimie, pour nous avoir permis d'effectuer les différents tests et analyses et pour avoir mis à notre disposition le matériel et moyens nécessaires à la réalisation de notre travail.

Nous remercions le chef de département chimie **M<sup>r</sup> ZIDANE. Y.**

En fin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail:*

*A celle qui a été comme une bougie qui fond pour m'éclairer les chemins de la vie depuis ma naissance et dont les mots sont insuffisants pour exprimer ma gratitude, ma reconnaissance et mon profond amour.*

*A ma chère mère.*

*A la mémoire de mon père qui nous a quittés voilà vingt-quatre ans.*

*A mon très cher frère Kamel et sa femme Souhila.*

*A mon très cher frère Lamin et mes très chers sœurs Souraia, Kahina et Nadjoi.*

*Aux petits enfants Ayoub, Akrem, Celia et Roudayna.*

*A toute ma famille et à la famille Aissaoui.*

*A mes chers amies, Nihad, Sarra, Fatima, Lila, Samou, Nawel, Imen, Meriem, Sonia, Dihia, Loubna, Faina, Ryma, et Rosa.*

*A mon binôme Mouloud.*

*A tous ce qui me connaissent de loin ou de près.*

*Sabiha*

**DEDICACE**

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ceux qui se sont donné toutes les peines et sacrifiée pour me voir réussir dans*

*la vie :*

*Mes très chers Parents.*

*Mes chers frères*

*Mes chers sœurs*

*Toute mes chers amis*

*A tous ce qui me connaissent de loin ou de près*

**MOULOU**

### Liste des abréviations

A : Absorbance.

C : Concentration (mole/l).

g : gramme

m : Masse

T : Transmutante(%).

Q : quartz

DRX : Diffraction des Rayons X.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

**Liste des figures**

<b>Figures1</b> : La structure de SiO <sub>2</sub> cristallisée après ZACHARIASEN.....	5
<b>Figures 2</b> : La structure de SiO <sub>2</sub> vitreux après ZACHARIASEN.....	5
<b>Figures 3</b> : La structure d'un verre de silicate de soude d'après WARREN et BISCOD.....	5
<b>Figures 4</b> : Représentation d'une surface de la silice hydratée.....	9
<b>Figure 5</b> : Mécanisme de dégradation du verre en milieu acide désalcalinisation du verre....	10
<b>Figure 6</b> : Schéma du mécanisme d'attaque du verre par une solution de soude.....	12
<b>Figure 7</b> : Photo montrant une série de tamis sur un vibro-tamis de type RETSCH.....	15
<b>Figure8</b> : Photo de four de calcination.....	16
<b>Figure 9</b> : Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.....	19
<b>Figure 10</b> : Schéma d'un Microscope électronique à balayage.....	21
<b>Figure 11</b> : Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis.....	22
<b>Figure 12</b> : Diagrammes de diffraction de rayons X des verres à granulométries (250µm-630µm, 100µm-250µm, <100µm).....	24
<b>Figure13</b> : Spectre IR de verre 250µm-630µm.....	25
<b>Figure14</b> : Spectre IR de verre <100µm .....	25
<b>Figure 15</b> : Micrographies, spectres et Analyse chimique par MEB couplé à l'EDAX de verre brut de la granulométrie 250µm-630µm.....	26
<b>Figure16</b> : Diffractogrammes X de verre de granulométrie (250µm-630µm) calciné à différents températures de T°C (500°C-1000°C) .....	27
<b>Figure17</b> : Spectre IR de verre calciné à 500°C, 700°Cet1000°C.....	28
<b>Figure 18</b> : Images MEB couplé à l'EDAX de la fraction 250-630µm calciné à 1000°C.....	29
<b>Figure 19</b> : Valeurs des pertes den masse en fonction du temps pour différentes granulométrie (T=50°C [NaOH]=2M 250µm-630µm ,100µm-250µm, <100µm).....	30
<b>Figure20</b> : Valeurs des pertes en masses de la granulométrie 250µm-630µm en fonction de la concentration de la solution alcaline à 50°C pendant 3jours.....	31

<b>Figure 21 :</b> Valeurs de pertes en masses en fonction de temps (jour) dans une solution de NaOH (2M) à différentes températures (27, 50°C et 70°C).....	32
<b>Figure 22 :</b> La variation de $\ln(m_0 - m_t/m_0)$ en fonction de $1000/T$ .....	34
<b>Figure 23:</b> Valeurs des pertes en masses (g) en fonction de temps (jour) pour différent de solution KOH (2M) et NaOH (2M).....	35
<b>Figure 24:</b> Courbe d'étalonnage.....	36
<b>Figure 25:</b> Concentration de la silice en fonction du temps pour les trois granulométries (<100µm, 100-250µm et 250-630µm).....	37
<b>Figure 26:</b> Concentration de silice en fonction du temps à différente de la température.....	37
<b>Figure 27:</b> Concentration de silice en fonction du temps pour différent du solvant (NaOH et KOH).....	39
<b>Figure 28:</b> Concentration de silice en fonction de la concentration de NaOH.....	40
<b>Figure 29:</b> Spectre IR de verre 250-630µm brut et 250-630µm dissous dans NaOH 2M pendant 10j à 50°C.....	41
<b>Figure 30:</b> Micrographies, spectres et Analyse chimique par MEB couplé à l'EDAX de verre brut de la granulométrie 250µm-630µm à T=50°C.....	42
<b>Figure 31:</b> Micrographies, spectres et Analyse chimique par MEB couplé à l'EDAX de verre brut de la granulométrie 250µm-630µm à T=70°C.....	43

### Liste des tableaux

<b>Tableau 1 :</b> Compositions chimiques de quelques verres creux.....	8
<b>Tableau 2 :</b> Préparation des étalons pour dosage $\text{Si}^{2+}$ .....	18
<b>Tableau 3 :</b> les valeurs des pertes de masses de différente granulométrie en fonction de temps (jour).....	31
<b>Tableau 4 :</b> Valeurs de pertes de masses en fonction de la concentration (M), (250 $\mu\text{m}$ -630 $\mu\text{m}$ , 03 jours).....	32
<b>Tableau 5 :</b> Valeurs de perte de masses en fonction de temps (jour) pour différents température (T ambient, 50°C et70°C).....	33
<b>Tableau 6 :</b> Valeurs de $\Delta m/m_0$ et la température (k) pour le temps 10j.....	33
<b>Tableau 7 :</b> Valeur des pertes en masses (g) en fonction de temps (jour) pour différentes de solution de KOH (2M) et NaOH (2M).....	35
<b>Tableau 8 :</b> Résultats de courbe d'étalonnage à la longueur d'onde 420nm.....	36
<b>Tableau 9 :</b> Résultats de la concentration de silice en fonction de temps pour les trois granulométries (<100 $\mu\text{m}$ , 100-250 $\mu\text{m}$ et 250-630 $\mu\text{m}$ ).....	37
<b>Tableau 10 :</b> Résultats de la concentration de silice en fonction du temps pour différente de température.....	38
<b>Tableau 11:</b> Résultats de la concentration de silice en fonction de temps pour différente du solvant (NaOH et KOH).....	39
<b>Tableau 12 :</b> Résultats de la concentration de silice en fonction de la concentration de NaOH.....	40



# Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction.....1

## Chapitre I : Partie bibliographique

I. Les verres.....2

I.1. Historique .....2

I.2. Définition d'un verre .....2

I.3. Elaboration de verre .....3

I.4. Les propriétés du verre.....3

I.4.1. Propriétés physiques.....3

I.4.2. Propriétés thermiques.....3

I.5. Structure de verre.....4

I.6. Classification de verre.....6

I.6.1. Verre naturel.....6

I.6.2. Verre artificiel.....6

I.7. Composition chimique de verre .....7

I.8. Surface du verre à l'air ambiant .....8

I.9. La surface de la silice amorphe .....8

I.10. Réactivité du verre en milieu aqueux .....9

I.11. Réactivité du verre en fonction PH.....9

I.11.1. Mécanisme de réaction du verre en milieu acide.....10

I.11.2. Réaction du verre en milieu neutre.....11

I.11.3. Mécanisme de réaction du verre en milieu basique.....11

I.12. Recyclage de verre .....	12
I.13. Les avantages de recyclage pour l'environnement .....	12
I.14. Les inconvénients de recyclage pour l'environnement.....	13
Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale et technique d'analyse	
II.1. Introduction .....	14
II.2. Matières premières .....	14
II.3.. Réactifs utilisés .....	14
II.4. Matériels utilisés.....	14
II.5. Préparation et traitement mécanique des échantillons.....	14
II.5.1. Concassage .....	14
II. 5.2. Broyage.....	15
II. 5.3. Tamisage.....	15
II.6. Protocoles expérimentaux.....	15
II.6.1 Protocole de calcination.....	15
II.6.2. Protocole de mise en solution du verre.....	16
II.6.3. Récupération du résidu et du filtrat pour les analyses.....	16
II.6.4. Méthode de dosage.....	17
II.6.4.1. Dosage de la silice SiO <sub>2</sub> solubilisée par gravimètre.....	17
II.7. Technique de caractérisation .....	18
II.7.1. Analyse minéralogique.....	18
II.7.2. Spectroscopie infrarouge .....	20
II.7.3. Microscope électronique à balayage couplée l'EDAX .....	21
II.7.4. Spectrophotométrie U-V visible.....	21
Chapitre III : Discussion et interprétation des résultats	
III.1. Caractérisation physico-chimique de verre brut.....	23
III.1.1. Analyse minéralogique (DRX).....	23

III.1.2. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	24
III.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDAX.....	26
III.2. Influence de la calcination .....	27
III.2.1. Analyse minéralogique DRX.....	27
III.2.2. Spectroscopie infrarouge IR.....	28
III.2.3. Caractérisations morphologique.....	29
III.3. Etude de la dissolution du verre.....	30
III.3.1. Influence de la granulométrie.....	30
III.3.2. Influence de la concentration.....	31
III.3.3. Influence de la température.....	32
III.3.4. Influence de nature de la solution alcaline.....	34
III.4. Dosage de $\text{Si}^{+2}$ par UV- visible.....	36
III.4.1. Résultats des courbes d'étalonnages.....	36
III.4.2. Résultats du dosage de silice ( $\text{Si}^{+2}$ ).....	36
III.5. Caractérisation physico-chimique des résidus.....	40
III.5.1. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	41
III.5.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDEX.....	41
Conclusion générale.....	45
Perspectives.....	46
Références bibliographique.	



# **Introduction**

### Introduction

La pollution de l'environnement par des déchets de verre, exige est protection aux raisons économique et environnementale.

Du point de vue économique, le verre est un matériau d'emballage recyclable à 100% et à l'infini sans qu'il perde ses qualités intrinsèques, et son recyclage du verre permet d'éliminer les prélèvements de matières premières dans la nature.

Dans le but de la protection de l'environnement, le recyclage du verre permet aussi d'éviter la mise en décharge ou l'incinération et réduit les émissions de CO<sub>2</sub> (gaz à effet de serre).

Dans cette optique, notre travail, consiste en l'étude de la dissolution des déchets de verre en milieu basique en fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques, tels que la température, la granulométrie, la concentration et la nature de la solution basique. et pour atteindre cet objectif nous avons adopté les méthodes suivante :

- La calcination : son but est d'identifier la structure cristalline.
- L'attaque basique : son but est de voir la solubilité du verre dans différentes solution basique NaOH et KOH.
- Le dosage de la silice ou par : dans le but de mesurer la concentration de silice après la mise en solution.
- Les méthodes d'analyses : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier(IR), et microscopie électronique à balayage MEB.

Ce travail est constitué de trois parties après une introduction générale, la première est une revue bibliographique sur les généralités et la réactivité du verre en solution.

La deuxième décrit les matières premières et le matériels utilisé, ainsi que les techniques de caractérisation telles que : DRX, IR, MEB, et la spectrophotométrie UV-Visible.

La troisième partie regroupe des résultats et discussions, elle sera consacrée à l'étude de l'influence de la calcination, ainsi que la dissolution dans un milieu basique et à la caractérisation des résidus obtenus par DRX, IR.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.





**CHAPITRE I**  
**PARTIE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## **La partie bibliographique**

### **I. Les verres**

#### **I.1. Historique**

Le verre est un des plus anciens matériaux connus par l'homme. Dans les temps préhistoriques, déjà on utilisait les obsidiennes pour la confection des couteaux, pointes de flèches, etc. Ce verre naturel provenant en Europe principalement des îles grecques de Mélos et de Théra. Les plus anciens objets datés en verre produit par l'homme ont été découverts en Egypte, ils remontent à environ 3000 ans avant J-C. Mais vraisemblablement la manière d'obtenir le verre a été découverte auparavant en Mésopotamie environ 4500 ans avant J-C [1].

Le verre d'origine volcanique est composé d'environ 80 pour cent de silice. La première fabrication de verre par l'homme date de 12000 ans avant J-C : il s'agit d'émaux décorant les céramiques. Puis vient l'élaboration de flacons par la technique du noyau (sorte de moulage) 1500 avant J-C, et le soufflage au premier siècle.

Enfin, la fabrication du verre plat par coulée sur une table métallique fut découverte en France au XVII<sup>ème</sup> siècle. Ce procédé, modernisé et automatisé (laminage, polissage,...), fut utilisé jusqu'à l'invention de la technique dite « float », qui consiste à couler le verre sur un bain d'étain. Cette technique rend inutile le laminage et le polissage.

Dans le domaine scientifique, jusqu'au XX<sup>ème</sup> siècle, la recherche a porté essentiellement sur la composition du verre. En particulier, l'invention d'instruments d'optique a fortement contribué à l'avancée des connaissances sur le verre (ajout d'oxyde de Plomb pour augmenter l'indice de réfraction, diversification des compositions des verres d'optique par ajout d'oxyde de bore et de phosphore). L'intérêt pour la structure du verre ne date en revanche que de la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle, fortement stimulée par l'apparition de technologies modernes mettant en œuvre des verres (télécommunications par fibres optiques, xérographie, par exemple) [2].

#### **I.2. Définition d'un verre**

A la connaissance des gens, le verre est un matériau fragile et transparent, du côté scientifique il semble plus difficile à définir avec précision mais généralement on peut dire que le verre [3] est « un solide non cristallin, présentant un phénomène de transition vitreuse »

[4]. Cette définition générale diffère de celle du langage courant qui comprend par verre un matériau fragile et transparent. Elle englobe les matériaux amorphes, c'est-à-dire des matériaux obtenus par refroidissement, mais exclut les matériaux non cristallins. En effet, l'état vitreux peut être défini comme un état métastable, qui peut présenter un ordre atomique à courte distance [5].

### **I.3. Élaboration de verre**

On peut obtenir le verre par trois voies différentes:

- 1- A partir d'une phase gazeuse par la condensation du gaz (vapeur) qui donne du verre sous forme des couches minces, cette méthode est applicable aux métaux Si, Ge et les alliages métalliques.
- 2- A partir d'une phase solide par la déformation de la structure cristalline sous l'effet du rayonnement ou des actions mécaniques.
- 3- A partir d'une phase liquide, cette technique est la plus employée dans la synthèse du verre; elle est basée sur de fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide surfondu que est suivi par un refroidissement très rapide pour éviter la recristallisation [3].

### **I.4. Les propriétés du verre**

Le verre est la seule matière minérale solide que l'on puisse produire à des dimensions et sous des formes quelconques tout en conservant sa transparence.

#### **I.4.1. Propriétés physiques**

La transparence du verre a pour origine le fait que, dans le domaine spectral, aucun rayonnement électromagnétique ne rencontre de particules chargées auxquelles il peut céder son énergie, parce que les fréquences propres de ces particules sont très éloignées des fréquences du rayonnement [6].

#### **I.4.2. Propriétés thermiques**

Lorsqu'on le compare à d'autres matériaux, le verre présente une faible dilatation thermique qui, de plus, dépend de sa composition. Par exemple, le verre céramique ne présente pratiquement pas de dilatation thermique.

Conductibilité thermique la capacité du verre à transférer la chaleur est certes faible, mais elle est élevée par rapport aux matériaux d'isolation courants [7].

### I.5. Structure du verre

La structure du verre n'a été élucidée de façon satisfaisante que depuis une trentaine d'années.

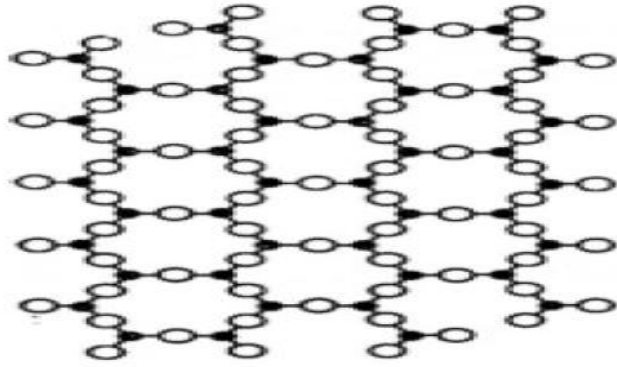
Des travaux exécutés à l'aide des rayons X ont montré que l'ordre moléculaire dans les verres, est d'une façon générale irrégulier analogue à celui d'un liquide [8]. On avait supposé que le verre, dans sa structure, n'était qu'un liquide figé ; c'est ce qui a été confirmé. Les travaux de W.L BRAGG [9] ont démontré l'existence de tétraèdre de  $\text{SiO}_4$  constituant l'élément constitutif universel des silicates.

Les idées actuelles sur la structure des verres reposent notamment sur les travaux de ZACHARIASEN et WARREN [4,10] qui voient dans le verre aussi bien fondu que solide, un ordre rapproché des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ , formateurs de verre, reliés par des ports d'oxygène.

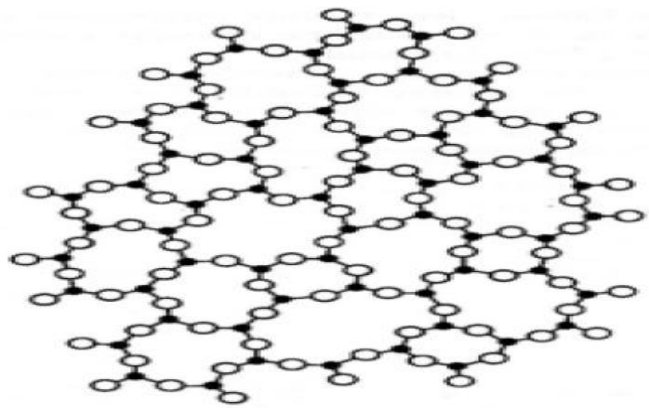
La différence essentielle entre les verres et les substances cristallines est que dans les cristaux, il existe un ordre plus général en plus de l'ordre rapproché des groupes coordonnés et des ions ; dans les cristaux, les groupes coordonnés forment un réseau régulier remplissant le volume. Dans les verres, cet ordre plus général n'existe pas, et les groupes coordonnés constituent un réseau irrégulier (figure 1 et 2).

La disposition des formateurs de réseau est donc désordonnée comme dans les liquides, mais figée. Dans les figures (1), (2) et (3) des quatre atomes d'oxygène d'un tétraèdre de  $\text{SiO}_4$ , trois seulement sont représentés, le quatrième se trouvant au dessus ou au dessous du plan du dessin.

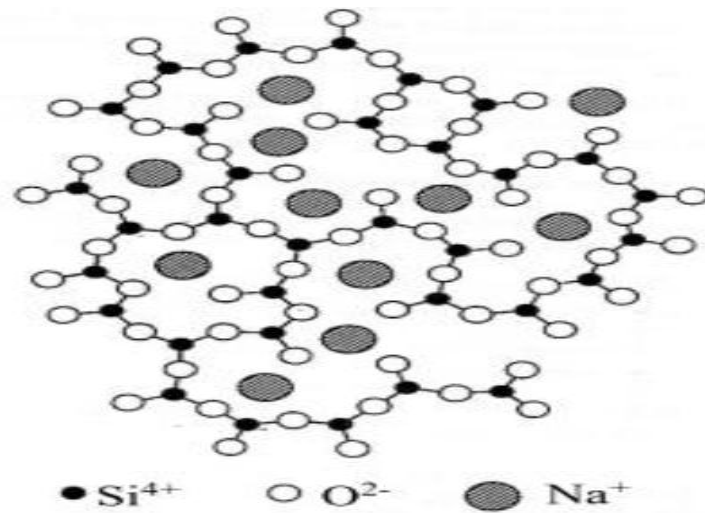
Lorsque le verre est constitué par plusieurs composants comme par exemple un verre sodocalcique et d'autres verres techniques, il s'y forme également un réseau de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans les lacunes ou s'insèrent des cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces derniers ne sont pas à même de former un réseau par eux même, mais au plus de modifier un réseau existant ce sont les modificateurs de réseau qui, par l'oxygène qu'ils apportent les liaisons Si-O et créent des points de séparation. La figure (3) représente schématiquement la structure du verre de chaux et soude. La formation des points de séparations entraîne un changement des propriétés du verre plus leur nombre est grand, plus faible est le verre à l'état de fusion, ce qui explique que la viscosité de silice est abaissée après additions de soude [8].



**Figure 1** : Structure de SiO<sub>2</sub> cristallisée d'après ZACHARIASEN [4].



**Figure 2** : Structure de SiO<sub>2</sub> vitreux d'après ZACHARIASEN [4].



**Figure 3** : Structure d'un verre de silicate de soude d'après WARREN et BISCOD [10].

## I.6. Classification de verre

### I.6.1. Verre naturel

Des substances à l'état vitreux existent rarement dans la nature, Ce sont essentiellement les verres volcaniques ou la vitrification survient lorsque la lave fondu arrive à la surface de la croûte terrestre et y subit un brusque refroidissement. Parmi ces verres on peu citer par exemple les Obsidiennes et les Pechstein [11].

### I.6.2. Verre artificiel

Bien que des substances très variées puissent former des verres, seul un nombre restreint de ceux-ci ont acquis une importance pratique. Dans ce qui suit, nous citons les principaux types de verres, leurs caractérisations principales et leurs domaines d'utilisation [3].

#### 1.6.2.1. Verre d'oxyde

Les verres d'oxyde sont historiquement les plus anciens et industriellement les plus exploités. La plupart de verres sont constitués par des oxydes ou des mélanges d'oxydes tels que:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

##### a. Verre de silice

Les verres de silice sont le plus importants et représentent plus de 9.5% du tonnage et des verres produits industriellement. Ils ce sont des matériaux transparents composés de sable de silice ( $\text{SiO}_2$ ) fondant à une température très élevée (1750-2000°C), constitués par un assemblage désordonné de tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ). Ce matériau possède une excellente transparence dans le domaine ultraviolet. De ce fait, il est très utilisé dans les lampes à vapeur de mercure. En revanche, dans le domaine d'infrarouge, il absorbe certaines bandes puis est totalement opaque à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  m. Les verres de silices possèdent aussi une bonne isolation thermique. Ainsi le coefficient de dilatation est de l'ordre de  $10^{-7}$  ( $\text{K}^{-1}$ ), ce qui lui confère une très bonne tenue au choc thermique [3]. De nombreuses utilisations pour les synthèses chimiques: vaisselle, creusets, tubes,.....

##### b. Verre sodocalssique

C'est un des matériaux de base de l'industrie moderne, il se compose de 70% mol de  $\text{SiO}_2$ , 20% mol de  $\text{Na}_2\text{O}$  et de 10 % mol. de  $\text{CaO}$ . Il possède une bonne stabilité chimique et un coefficient de dilatation très élevé. Il est utilisé comme verre plat et creux (des ampoules électrique et en bouteillerie) [3].

### 1.7. Composition chimique de verre

On se limite aux verres les plus courants : verre de flaconnage et verre plat. Les compositions chimiques des verres de flacons ou des verres plats sont connues par tous elles ne varient pratiquement pas d'une usine à l'autre. Cependant la tradition verrière fait qu'elles sont souvent considérées comme des secrets d'usine, ce qui nous fait dire que tout le monde garde secrète la formule du concurrent.

Dans le tableau suivant, nous présentons quelques exemples de formules qui ont été utilisées ou qui figurent dans des livres biens connus. Le lecteur doit garder à l'esprit qu'à l'intérieur d'une même usine on peut être amené à faire des changements plus ou moins grands, quelque fois par manque ou par variation de la matière première, et la production supporte cela très bien [8].

**Tableau 1** : Compositions chimiques de quelques verres creux [8].

	Gobelets			Bouteilles		
				Blanc	Cognac	Champagne
SiO <sub>2</sub>	75	75	73.35	72.75	72.75	70.05
Na <sub>2</sub> O	14	14.8	16.2	14.2	14.50	14.40
K <sub>2</sub> O		2	0.25	0.6	0.5	1.13
CaO			7.30	9.8	8.65	9.05
MgO	9.5	6.5		0.50	0.1	0.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	0.3	11	1.5	1.90	3.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.015	0.02	0.02	0.04	0.45	1.15
SO <sub>3</sub>	0.4	0.52	0.42	0.4	0.50	0.35

En gobeletterie, les compositions sont choisies soigneusement. On recherche :

-Une formule qui n'est pas chère et qui fond facilement

- Un verre qui se travaille bien
- Un verre extra blanc (% de fer très faible) et de bel aspect (introduction de  $K_2O$  de  $BaO$  ou de  $PdO$  dans des verres de très bonne qualité).
- Un verre qui résiste bien aux chocs thermiques (d'où l'introduction quelquefois de  $B_2O_3$ ).

Pour les bouteilles, on cherche :

- Une formule qui n'est pas chère et qui fond facilement
- Un verre qui se travaille bien
- Un verre ayant des bonnes résistances chimiques et mécaniques (d'où l'utilisation de  $Al_2O_3$ )
- La couleur blanche n'est pas exigée. Une coloration verte ou ambre est recherchée pour certaines applications [8].

### 1.8. Surface du verre à l'air ambiant

La surface du verre influe sur les propriétés de base du matériau qui sont:

- La résistance mécanique;
- Les propriétés optiques;
- Les interactions physico-chimiques avec son environnement.

Des propriétés générales de la surface d'un verre peuvent être déduites de l'ensemble des analyses réalisées jusqu'ici sur ce matériau mais il ne faut pas oublier que de petites variations de composition peuvent engendrer de grandes modifications de propriétés [12].

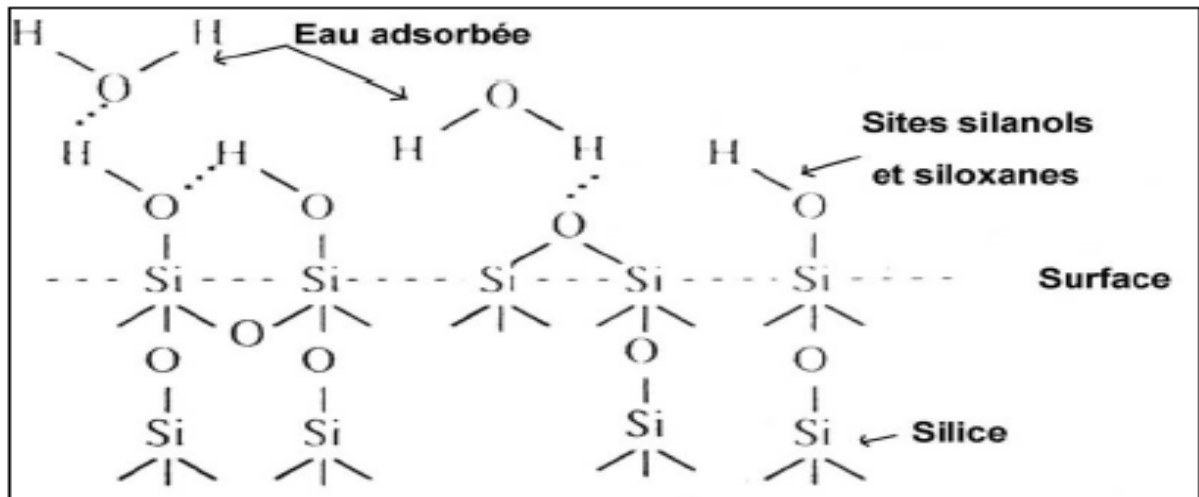
### 1.9. La surface de la silice amorphe

**Chimisorption** : Les principaux verres industriels sont composés d'un mélange d'oxydes dont le composant majoritaire est la silice  $SiO_2$ , qui constitue le squelette du réseau vitreux. Il est donc assez naturel de considérer en première approximation que la surface d'un verre de silicates peut être assimilée à la surface de la silice amorphe, qui commence à être maintenant bien connue grâce aux nombreuses études scientifiques menées sur des silices divisées [13]. Les liaisons siloxanes, présentes à la surface du matériau, réagissent avec l'eau atmosphérique, elles subissent une adsorption dissociative [12], selon le mécanisme suivant :



L'énergie d'adsorption de l'eau sur la liaison siloxane étant très élevée (80kJ/mol), la surface de la silice native est très vite recouverte d'un grand nombre de sites Silanol, qui selon leurs distances respectives, pourront rester isolés, sans interaction avec d'autres groupes du même type, ou former des liaisons hydrogène entre groupes silanols vicinaux [13]. Les sites vicinaux sont extrêmement stables car ils persistent même à température élevée [12].





**Figure 4 :** Représentation d'une surface de silice hydratée [12].

**Physisorption:** De nouvelles molécules d'eau seront à leur tour adsorbées sur les sites silanols de surface. La liaison hydrogène qui les lie à la surface est faible, on parle ici de physisorption (figure 4). Ces molécules sont éliminées à faible température [12, 14].

#### 1.10. Réactivité du verre en milieu aqueux

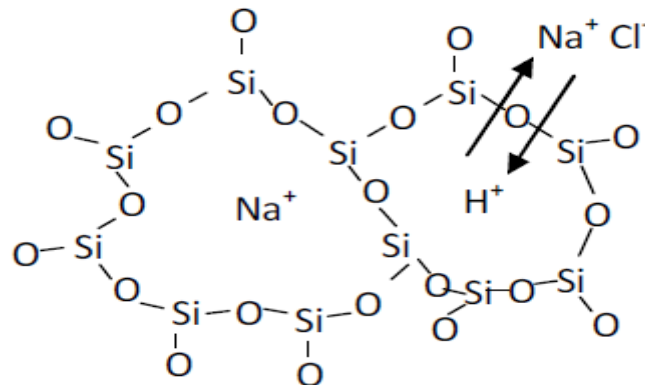
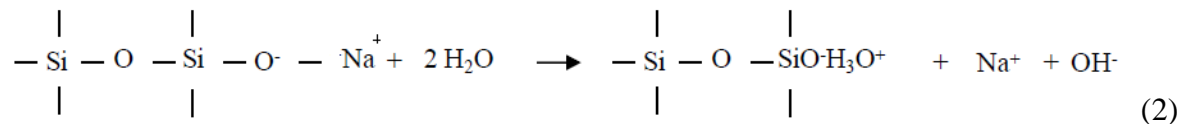
La surface de tous les oxydes réagit rapidement avec l'eau car elle possède des liaisons, des groupes susceptibles d'affinités avec  $H_2O$ . La dissolution, l'extraction et la fracture sous contrainte de corrosion sont les principales manifestations de la dégradation d'un verre de silicate soumis à un environnement aqueux (solution aqueuse, atmosphère humide) [15]. Nous allons détailler dans un premier temps les différents effets de la dégradation d'un verre par l'eau, puis nous analyserons les réactions chimiques correspondantes.

#### 1.11. Réactivité du verre en fonction pH

Le verre a été longtemps considéré comme un matériau inerte. Plusieurs types de verre présentent une bonne résistance à la corrosion comparée à d'autres matériaux. Mais aujourd'hui, il faut considérer que tous les produits vitreux sont chimiquement réactifs en solution. Selon les milieux d'attaque, différentes réactions ont lieu. Plusieurs auteurs, ont étudié la réaction du verre en milieu acide [16- 19], en milieu neutre [19-21] et enfin en milieu basique [22- 24] qui vont être présentés par la suite.

### 1.11.1. Mécanisme de réaction du verre en milieu acide

Le mécanisme de dégradation du verre par une solution acide se traduit par l'échange d'ions entre la solution aqueuse et la surface du verre, c'est la désalcalinisation de la surface [11]. La figure 5 illustre ce mécanisme dans le cas de l'attaque du verre par une solution d'acide chlorhydrique (HCl) [16]. Lorsque les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$  passent en solution, le proton du groupe silanol  $\text{SiOH}$  échange son site de surface avec celui d'un ion alcalin de l'intérieur : il diffuse dans le verre. La cinétique est donc contrôlée par l'inter diffusion entre le cation alcalin du verre et le proton. Il semble qu'à basse température, le cation qui diffuse dans le verre est l'ion hydronium. Les profils de diffusion des éléments hydrogène et sodium dans les couches superficielles du verre sodocalcique hydraté ont été déterminés [19]. Les études montrent qu'un atome de sodium est remplacé par trois atomes d'hydrogène selon l'équation (2).

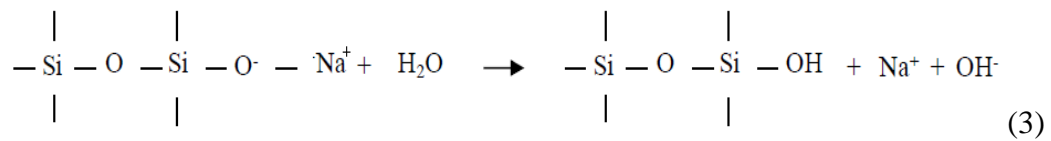


**Figure 5 :** Mécanisme de dégradation du verre en milieu acide désalcalinisation du verre [16].

Les éléments modificateurs du réseau du verre sont préférentiellement éliminés en solution en modifiant peu la structure de la silice. Ainsi, l'extraction des ions  $\text{Na}^+$  par des solutions à faibles valeurs de pH peut être classée selon l'ordre suivant [18] :  $\text{H}_2\text{O} >$  acide citrique  $>$  acide acétique  $>$  HCl  $>$  acide oxalique. Mais une partie également de l'élément silicium passe en solution et sa concentration finale correspond à la solubilité de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) à la température et à la valeur de pH considérées [17- 18].

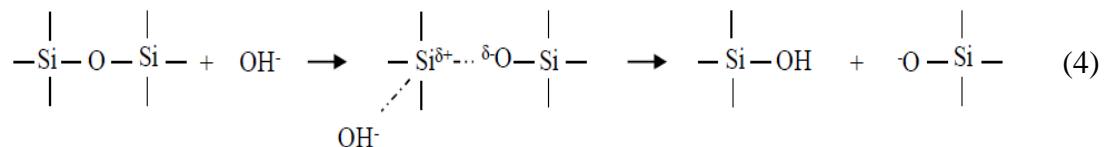
### 1.11.2. Réaction du verre en milieu neutre

La diffusion des espèces chimiques est le mécanisme régissant la réaction du verre en solution neutre [20, 21]. Sous l'effet de la diffusion de l'eau à l'intérieur du verre, les atomes d'oxygène non-pontant se transforment en groupe silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ). Ceci permet à l'ion  $\text{Na}^+$  libéré de diffuser à la surface du verre avec l'ion  $\text{OH}^-$ . Par conséquent, les verres de silicates peuvent être considérés comme des sels d'un acide faible et de base forte [19] qui subiront une réaction d'hydrolyse selon l'équation (3):

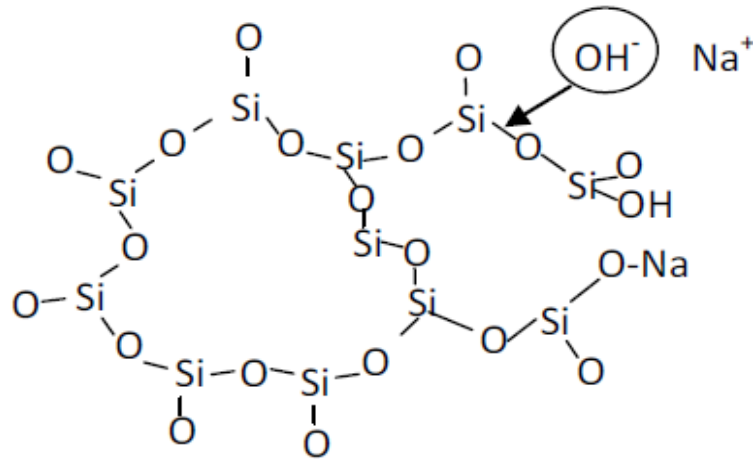


### 1.11.3. Mécanisme de réaction du verre en milieu basique

Dans ce cas, le mécanisme qui régit est la dégradation du réseau silicique. Le verre est alors hydraté puis totalement dissout par rupture des ponts Si-O-Si à la surface du verre. Ce mécanisme est prédominant pour des valeurs de pH supérieures à 10. Il est donc caractéristique des attaques du verre par des solutions alcalines. Le mécanisme réactionnel peut être décrit par l'équation (4) [22].



L'équation 4 montre que l'étape essentielle dans le processus de dépolymérisation est la rupture de la liaison siloxane Si-O-Si (liaison polarisée :  $\text{Si}^{\delta+} \cdots \delta\text{O}^-$ ) qui subit une attaque nucléophile. Les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) contenus dans la solution entraînent la rupture des liaisons Si-O-Si pour donner lieu à la formation de nouvelles liaisons Si-O $^-$  et Si-OH [22, 19]. Les espèces sont ainsi détruites les unes après les autres. En supposant qu'aucune couche de protection ne se forme à la surface du verre, et que la solution ne change pas, la réaction serait linéaire en fonction du temps. Les ions sodium apportés dans la solution par l'échange ionique sont très importants dans la rupture du réseau. Ils peuvent se combiner aux espèces siliceuses pour former du silicate de sodium en solution appelé « water glass » [25]. A titre d'exemple, la figure 6 illustre ce mécanisme dans le cas où le verre est attaqué par une solution de NaOH.



**Figure 6** : schéma du mécanisme d'attaque du verre par une solution de soude [16].

### I.12. Recyclage du verre

Le verre usagé peut être traité soit par réemploi direct (système de consigne où les bouteilles sont récupérées, lavées et réutilisées) soit comme matière première (verre concassé ou « calcin » et fondu) pour la fabrication de nouveaux verres. Ce dernier constitue l'essentiel du recyclage du verre dans le monde. La réutilisation du verre dans divers domaines s'est accrue. Les déchets de verre sont utilisés comme matières premières pour la production d'abrasifs au jet de sable, comme substitut d'agrégat dans le béton, les chaussées et les parkings. Les déchets de verre sont également employés comme matières premières dans la production des pastilles ou des perles de verre utilisés dans la peinture réfléchissante sur les routes, pour la production des fibres de verre. Quant à la poudre de verre, elle peut être utilisée comme lubrifiant, additifs de base dans la fabrication de fonderie de métaux et dans l'industrie céramique. En agriculture, une incorporation du verre pilé, apporte des modifications chimiques, physiques et biologiques au sol [5].

### I.13. Les avantages de recyclage pour l'environnement

- Le recyclage du verre permet de limiter la mise en décharge. De plus, l'incinération du verre ne présente aucun avantage car le verre ne dégage pas de chaleur.
- Les économies d'énergie réalisées grâce à l'utilisation du calcin se traduisent par une diminution des pollutions atmosphériques, notamment de gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) résultant de la combustion d'énergie fossile.
- Rappelons que le CO<sub>2</sub> est responsable en grande partie de l'effet de serre- une tonne de verre recyclé permet de réduire de 200 kg les émissions de CO<sub>2</sub>.

-L'utilisation de 10 % de calcin diminue de 5 % les **émissions de CO<sub>2</sub>** [26].

#### **I.14. Les inconvénients de recyclage pour l'environnement**

- La concentration en plomb dans les emballages en verre a tendance à augmenter au cours des traitements successifs. Cette propriété à concentrer les métaux lourds est intéressante pour la vitrification des déchets ultimes, mais moins pour les emballages ménagers.

- La collecte du verre fonctionne si bien qu'il ne s'en trouve presque plus dans les déchets destinés à l'incinération. Or la présence de verre dans les mâchefers conférait à ces derniers des propriétés physiques intéressantes.

- Le recyclage du verre demande, de la part du public producteur, un soin particulier lors du dépôt. En effet, la présence d'impuretés comme les bouchons, débris d'autre nature, mais assimilés à du verre (céramique, porcelaine) compromettent la bonne marche de la chaîne de production. Il y a donc des tris automatiques pour séparer les indésirables, mais cela occasionne un surcoût supplémentaire [27].

**CHAPITRE II**

**MISE EN ŒUVRE**

**EXPERIMENTALE ET**

**TECHNIQUES**

**D'ANALYSES**

## II.1. Introduction

Ce chapitre décrit les matières premières utilisées ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimique, structurale et microstructurale utilisées.

## II.2. Matières premières

Les déchets de verre utilisés dans cette étude sont des déchets des bouteilles. Tout les échantillons ont été concassés et lavés plusieurs fois avec de l'eau pour éliminer toute contamination dont ils pourraient être sujets, après séchage à l'air libre, les échantillons sont broyés et les fractions granulométriques (250-630, 100-250,  $\leq 100$ )  $\mu\text{m}$  ont été séparées par tamisage.

## II.3. Réactifs utilisés

- l'hydroxyde de sodium NaOH 99% société de chimie cosmétique et de pharmacie.
- l'hydroxyde de potassium KOH 85% de marque Biochem Chemopharma.

## II.4. Matériels utilisés

- Concasseur
- Broyeur
- Tamiseuse
- une plaque chauffante munie d'un agitateur
- Balance analytique
- Etuve
- Four

## II.5. Préparation et traitement mécanique des échantillons

### II.5.1. Concassage

Cette opération sert à réduire la dimension de la matière première à une granulométrie de l'ordre de quelques millimètres.

Dans notre cas le concassage concerne les déchets de verre, qui sont concassés à un calibre de quelque millimètre.

### II.5.2. Broyage

Cette opération sert à réduire les dimensions des grains de verre, à une granulométrie assez fine de l'ordre de quelques micromètres, à l'aide d'un broyeur planétaire ou manuellement en utilisant un mortier en porcelaine.

### II.5.3. Tamisage

le tamisage permet de séparer les matières sous forme de poudre en fraction granulométriques, définies par la cote de la maille carrée du tamis (ouverture de tamis). En pratique, la détermination de la distribution granulométrique se fait par classement dimensionnel, à travers une série de tamis d'ouvertures de mailles décroissantes, placés de manière à constituer une colonne (tour de 5 tamis au maximum) . Si la série est constituée de  $n$  tamis, elle donne lieu à  $n+1$  tranche granulométriques.



**Figure 7** : photo montrant une série de tamis sur un vibro-tamis de type RETSCH.

## II.6. Protocoles expérimentaux

### II.6.1. Protocole de calcination

Consiste à introduire une masse de 2 g de la poudre de verre ( 250-630)  $\mu\text{m}$  dans les creusets en porcelaines, et dans un four à température de 500°C, 600°C, 700°C ,800°C,



900°C ,1000°C pendant 20 min, la montée de la température et de 5°C/min. Les produits obtenus ont été caractérisés.



**Figure 8 :** photo de Four de calcination.

### II.6.2. Protocole de mise en solution du verre

Une masse de 2g de poudre de verre est mise dans un volume de 30 ml de solution alcaline de différentes concentrations dans un tube fermé en polystyrène. Le rapport de la masse sur le volume de solution (m/v) est égal à 0.067 [5].

Les différents mélanges réactionnels sont mis dans une étuve à différentes températures 27, 50 et 70°C pendant différents temps de réaction. La dissolution a été étudiée en fonction de: la granulométrie, le temps, la concentration et la nature du solvant.

### II.6.3. Récupération du résidu et du filtrat pour les analyses

A un temps t donné, le mélange est filtré à l'aide d'un papier filtre avec une porosité 45µm, le résidu de verre est rincé avec l'eau distillée puis séché à l'étuve pendant 12 heures et enfin pesé, la perte de masse relative du verre obtenue est donnée par l'équation(5) :

$$\Delta m = m_0 - m(t) \dots \dots \dots (5)$$

$m_0$  : Masse initiale de verre broyé introduit dans le tube.

$m(t)$  : Masse de verre à un temps t de réaction et après séchage pendant 12h à 50 °C.

D'autre part, les filtrats sont conservés en vue d'un dosage des éléments en solution pour le suivi de la dissolution.

**II.6.4. Méthode de dosage****II.6.4.1. Dosage de la silice SiO<sub>2</sub> solubilisée (dans le filtrat) par gravimétrie****a) Réactifs**

- Etalon commerciale de silicate.
- Acide chlorhydrique HCl concentré à 37%.
- Solution de molybdate d'ammonium.
- Solution d'acide oxalique.

**b) La solution mère de silicate à 1g/l**

- Etalon commercial

**c) Préparation de la solution fille à 10 mg/l de Si**

Dans une fiole de 100ml. On ajoute 1 ml de la solution mère 1 g/l, et on complète avec l'eau distillé au le trait de jauge.

**d) Préparation des étalons de travail de silicate**

Dans une série des tubes à essais de 25 ml contenant environ 5 ml d'eau distillée, on introduit à l'aide d'une pipette 0,1, 0,2, 0,5, 1, 1,5 et 2ml de la solution fille à 10 mg/l, on complète jusqu'à 10ml avec l'eau distillée [28].

**Tableau2** : Préparation des étalons pour ce dosage de Si<sup>2+</sup>

N° de fiole	1	2	3	4	5	6
V <sub>sol fille</sub> (ml)	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2
V <sub>eau distillé</sub> (ml)	9,9	9,8	9,5	9	8,5	8
C (mg/l)	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2

**e) Dosage et courbe d'étalonnage**

On mesure les absorbances des étalons à  $\lambda = 420\text{nm}$

On verse 10ml d'étalon dans un contenant en plastique et on ajoute 0,2 ml d'acide chlorhydrique et 0,4ml de la solution molybdate d'ammonium, on agite pour bien mélanger et on le laisse reposer 7min, puis on ajout 0,4ml de la solution d'acide oxalique et on agite.

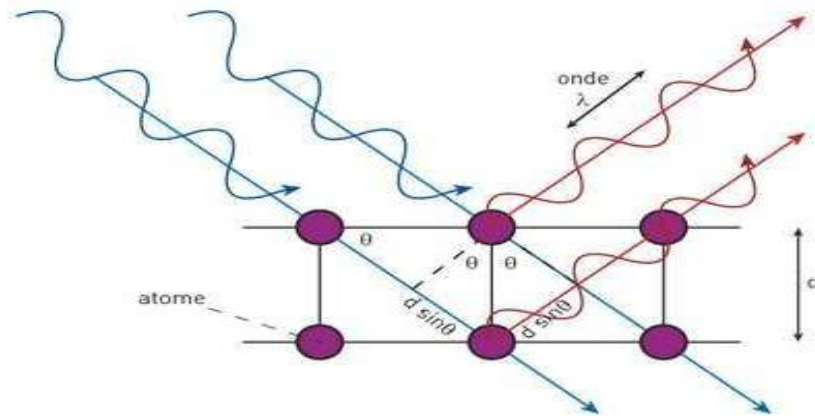
On mesure l'absorbance entre 2 à 15min après l'addition de l'acide oxalique, car le molybdo-silicate n'est pas stable dans le temps puis on mesure l'absorbance de chacun des étalons de la courbe d'étalonnage [28].

**II.7. Techniques de caractérisation****II.7.1. Analyse minéralogique (DRX)**

La diffraction des rayons X donne des informations sur la structure cristalline.

- **Principe d'analyse.**

Soumis a un faisceau de rayons X, un échantillon cristallin renvoie des faisceaux diffracté dont les écarts angulaires avec le faisceau incident renseignent sur les plans cristallins qu'il contient et leurs distances caractéristiques. Ces faisceaux diffractés sont localisé soit à l'aide de plaques photographiques, soit à l'aide de détecteurs adaptés. Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance inter planaire  $d_{hkl}$ , Du fait de la périodicité de leur structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  frappe les plans hkl sous un certain angle d'indice  $\theta_{hkl}$ , il y a diffraction du faisceau [29].



**Figure 9** : Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques ( $d_{hkl}$ ) à l'angle d'incidence.

$$n \cdot \lambda_{hkl} = 2 d \sin \theta_{hkl} \quad (6)$$

$\theta_{hkl}$  : l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire.

$\lambda_{hkl}$  : la longueur d'onde du faisceau incident.

$n$  : un nombre entier qui est l'ordre de diffraction.

$d$  : la distance inter réticulaire, caractéristique du matériau.

- **Détermination de la taille des grains et des paramètres de maille**

La largeur à mi-hauteur des pics dans un diffractogramme permet de calculer la taille des grains  $D$  en utilisant la formule de Scherrer [29] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta \theta \cos \theta} \quad (7)$$

Où

$D$ : désigne la taille de grain.

$\theta$ : l'angle de diffraction.

$\lambda$ : la longueur d'onde de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) des rayons X.

$\Delta \theta$ : est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction exprimée en radians.

Les paramètres de maille  $a$  et  $c$  sont calculés à partir des pics (100) et (002) selon les relations

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \text{ et } c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \text{ respectivement.}$$

### II.7.2. Spectroscopie infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [29].

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à une comparaison aux tableaux des fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées, ces tableaux permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

On a effectué des analyses à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type IRAffinity-1 SHIMADZU, Il est piloté par un micro-ordinateur, et sa gamme de travail est de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons doivent se présenter sous forme de pastilles. Pour cela, les matériaux sont finement broyés et mélangés avec du KBr (bromure de potassium), qui est transparent dans l'infrarouge et dont le rôle est de servir de matrice. Le rapport matériau / KBr est de 10% contre 90% en masse dans les pastilles. La transmission infrarouge a été déterminée pour le domaine de nombre d'onde 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

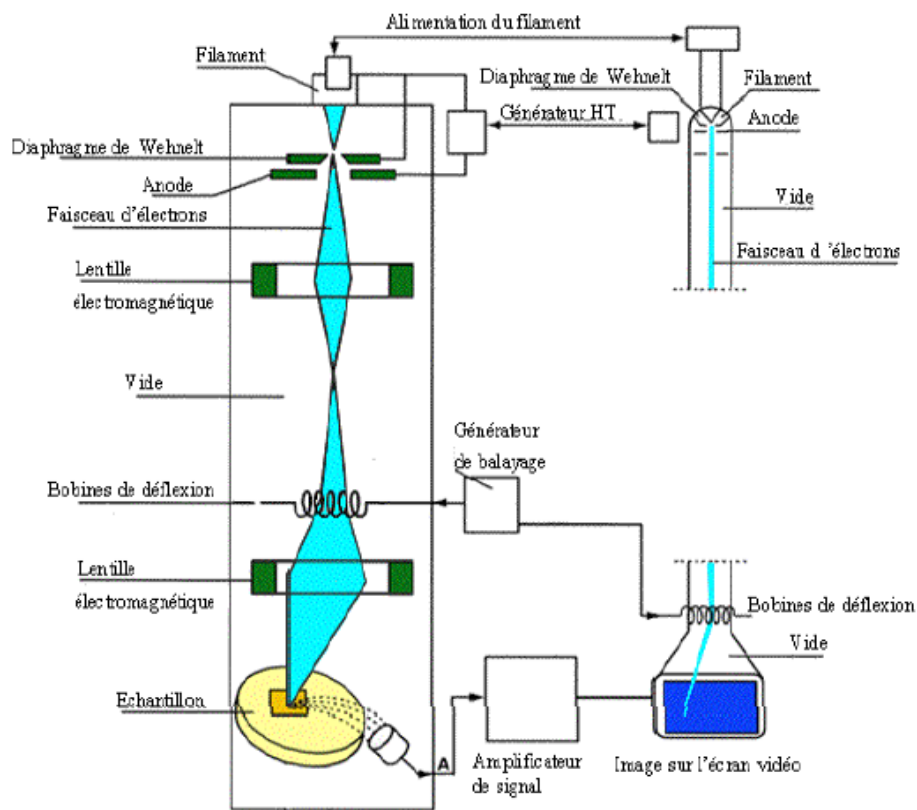
Enfin, nous obtiendrons des spectres avec des bandes d'absorption à identifier. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages

expérimentaux permet la caractérisation de tout type d'échantillon.

### II.7.3. Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB), est une technique de caractérisation basée sur l'interaction électron-matière qui résulte du bombardement de l'échantillon par un faisceau électronique. Ce dernier est généralement produit par un canon à électrons porté à une tension élevée (quelques dizaines de kV).

.Elle permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qui peuvent aller jusqu'à 100 000 fois, avec une profondeur de champ importante [29].



**Figure 10:** Schéma d'un Microscope électronique à balayage.

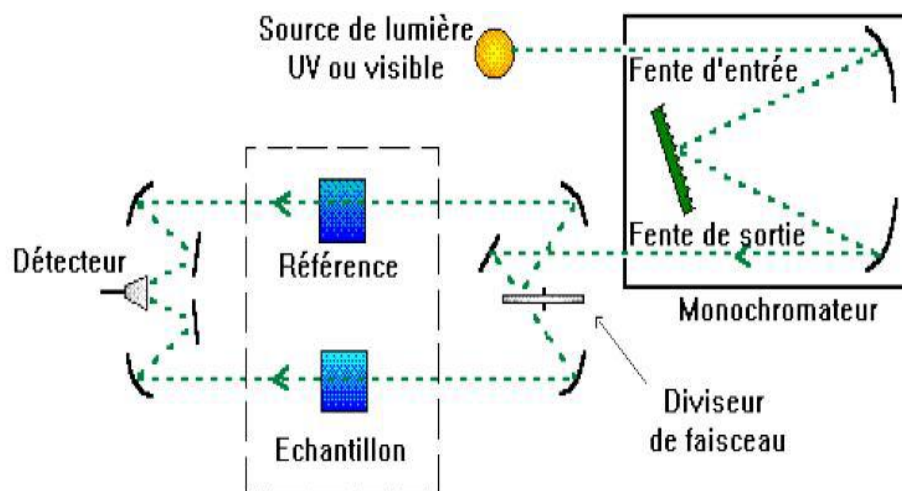
### II.7.4. Spectrophotométrie UV-visible

La caractérisation par la technique spectrophotomètre UV-Vis est très importante, elle permet de mettre en évidence l'effet de la taille nanométrique des grains sur les propriétés optiques du matériau et par suite consolider les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

Le principe de la spectroscopie UV-Vis repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamental vers un état excité, cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme, dans ce cas, d'un photon.

Le spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Vis:

- Lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV).
- Lampe au tungstène qui permet de sélectionner des ondes de 400 à 800 nm (Vis).
- Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement puis le faisceau traverse l'échantillon et ou la référence puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport a celle de l'émission. Le principe du spectrophotomètre est schématisé sur la figure 11



**Figure 11:** Schéma du principe de la spectroscopie UV-Vis.

A partir des spectres d'absorption optique on peut estimer la valeur du gap optique avec la méthode de la seconde dérivée [29].





CHAPITRE III  
Discussions et  
interprétation des  
résultats

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus au cours de notre étude, il est divisé en deux parties :

La première partie est consacrée aux résultats de la caractérisation du verre brut et calciné, par différentes méthodes de caractérisation : diffraction des rayons X (DRX), spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et microscopie électronique à balayage (MEB).

La deuxième partie est consacrée à la dissolution du verre dans une solution alcaline, différents paramètres sont mis en jeu tels que la température, la granulométrie, la concentration et la nature de la solution utilisée en fonction de temps.

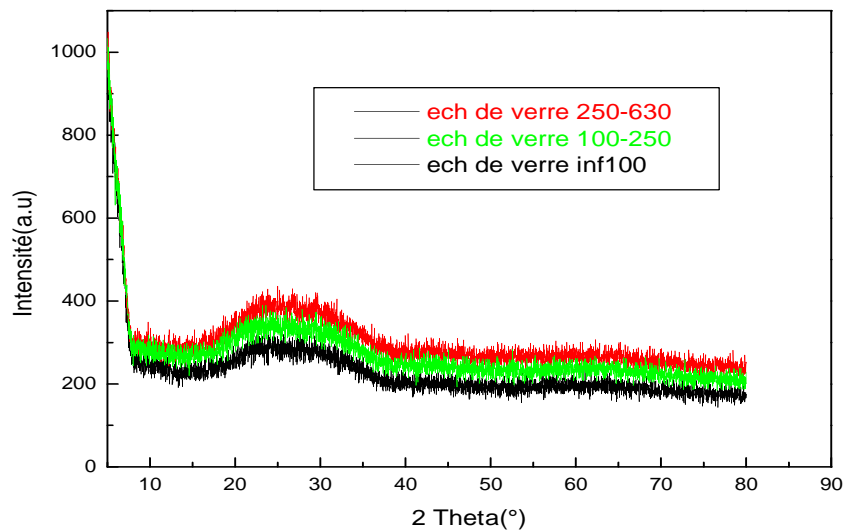
En fin nous avons dosé le silicium dissous par spectrophotométrie UV-visible et caractérisé quelques résidus par IR, et MEB.

### **III.1. Caractérisation physico-chimique du verre brut**

#### **III.1.1. Analyse minéralogique (DRX)**

L'analyse par diffraction de rayons X a été faite sur les fractions granulométriques 250-630 ,100-250 et <100 $\mu$ m, la figure12 montre l'évolution des diffractogrammes X de ces dernières.

Les spectres de diffraction de rayons X observés dans la figure 12 des fractions granulométriques ne montrent pas une structure cristalline bien définie. Nous n'observons pas des pics de diffraction sur les diffractogrammes enregistrés de nos échantillons, mais ils montrent tous des pics diffus et larges de faible intensité à  $2\theta=27^\circ$  pour les trois granulométries caractéristique de l'état vitreux. Ce qui indique que les verres sont amorphes



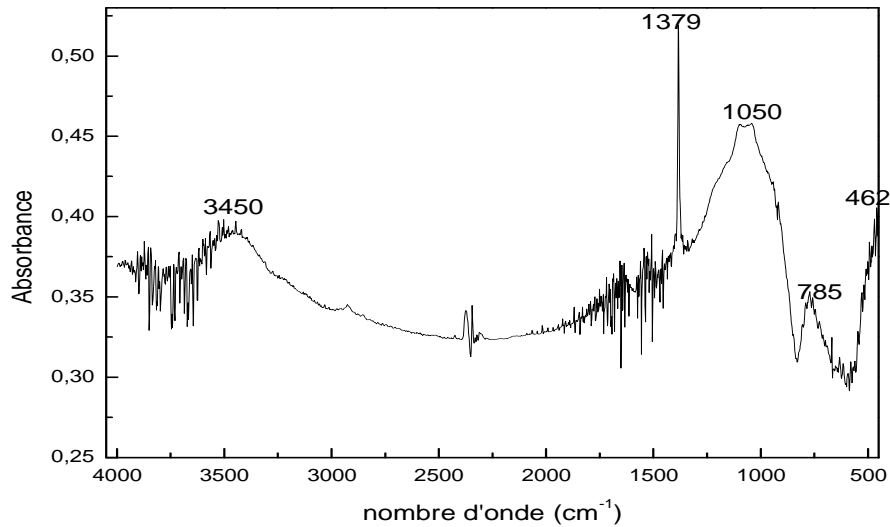
**Figure 12:** Diagrammes de diffraction de rayons X des verres à granulométries (250µm-630µm, 100µm-250µm,  $\leq 100\mu\text{m}$ ).

### III.1.2. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les différentes granulométries du verre (250-630 µm et  $< 100\ \mu\text{m}$ ) ont été caractérisées par IRTF et leurs spectres IR sont représentés dans les figures 13 et 14 respectivement.

Les attributions des bandes ont été faites à partir des données de la littérature [30, 31], le spectre infrarouge du verre brut présente des bandes de vibration situées à 3500, 770, 463  $\text{cm}^{-1}$  et une large bande centrée autour 1050  $\text{cm}^{-1}$  relatives, respectivement, à l'eau physisorbée, aux vibrations d'élongations symétrique Si-O-Si, aux vibrations de déformation O-Si-O et aux vibrations d'élongation asymétrique Si-O-Si [30].

L'échantillon de verre brut de granulométrie 250µm-630µm présente les même bande de vibrations située à 3450, 785, 462  $\text{cm}^{-1}$  et une large bande située à 1050  $\text{cm}^{-1}$ , relatives respectivement à l'eau physisorbée, aux vibrations d'élongation symétrique Si-O-Si, aux vibration de déformation O-Si-O et aux vibration asymétrique Si-O-Si (figure 14).



**Figure13** : Spectre IR du verre 250µm-630µm.

Le spectre infrarouge de la granulométrie inférieure à 100 µm (présenté par la transmittance) présente des bandes de vibration situées à 3469, 777, 474 cm<sup>-1</sup> et une large bande centrée à environ 1100 cm<sup>-1</sup> qui sont relatives respectivement, à l'eau physisorbée et de structure, aux vibrations d'élongation symétrique Si-O-Si, aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg [28] (figure14).

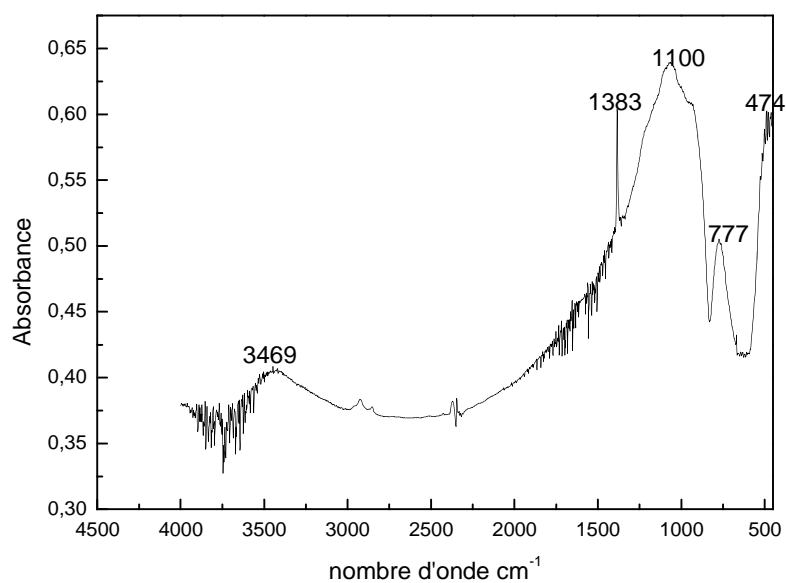
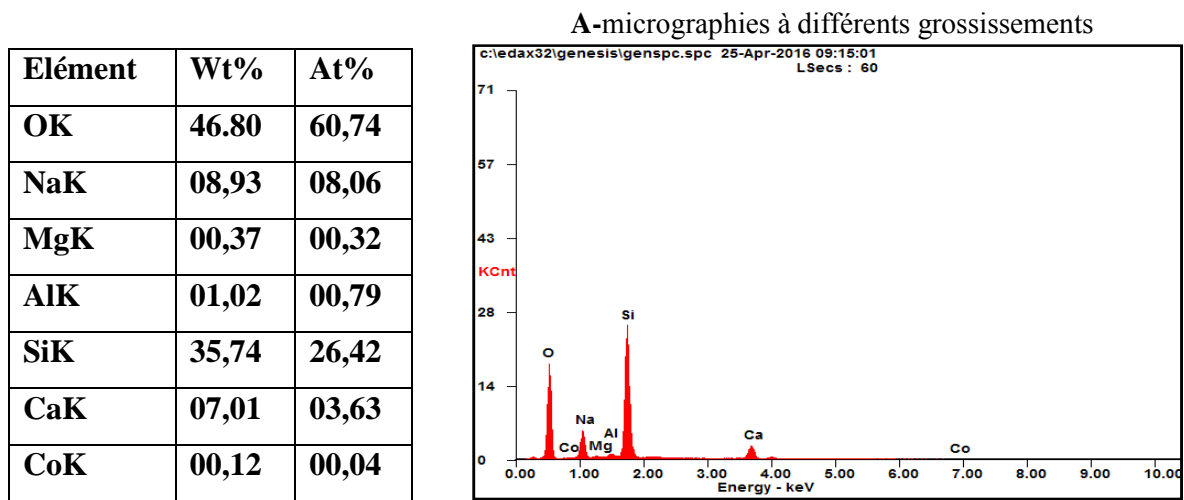
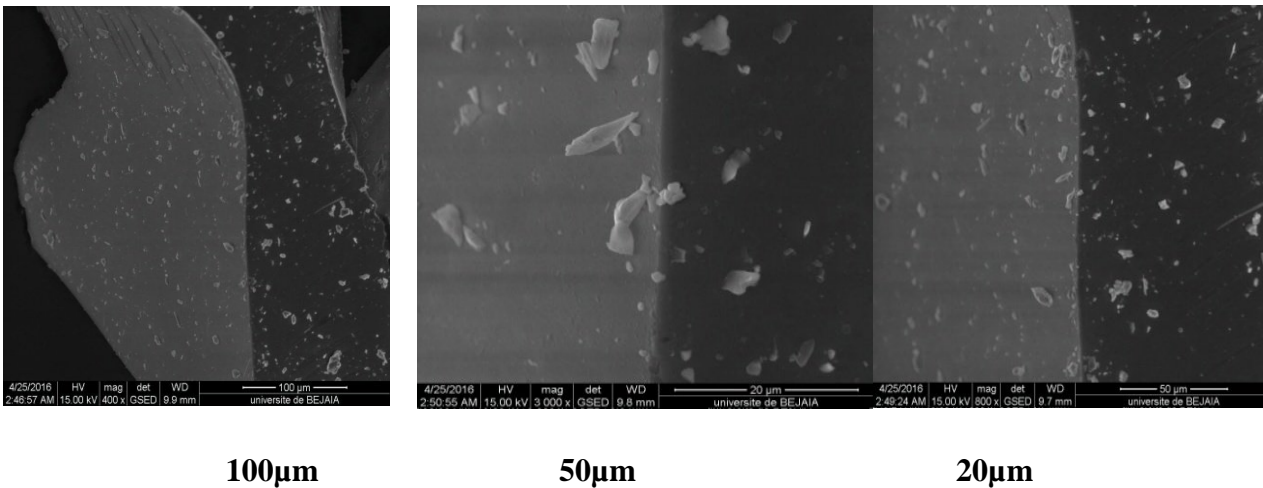


Figure14 : Spectre IR du verre <100µm.

III.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDAX

Les résultats de l'observation par MEB ont donné l'ensemble des micrographies de la figure 15.



B-Tableau montrant la composition Chimique par l'EDAX

C-spectre électronique montrant la composition chimique par l'EDAX

Figure 15: Micrographies, spectres et analyse chimique par MEB couplé à l'EDAX de verre brut de granulométrie 250µm-630µm.

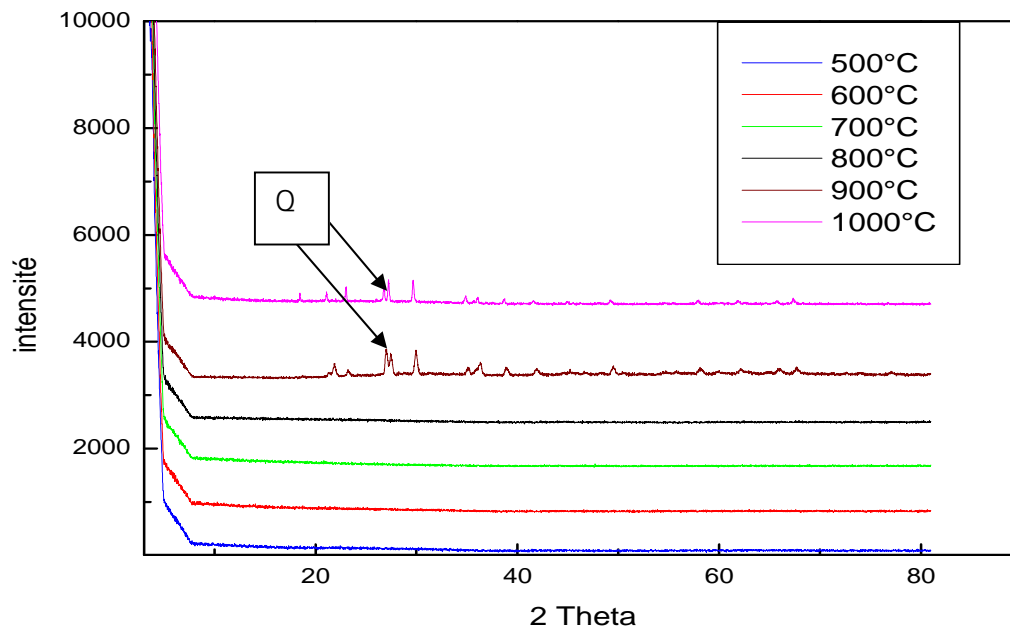
A) micrographies montrant une morphologie lamellaire d'un verre brut (250 $\mu$ m-630 $\mu$ m) avec différents grossissements (x400, 100 $\mu$ m .x800 50 $\mu$ m. x3000, 20 $\mu$ m) B) et C) principaux de traces (Mg, Al, et Co).

## III.2. Influence de la calcination

### III.2.1. Analyse minéralogique DRX

Les diffractogrammes de rayons X (DRX) du verre calciné (250-630  $\mu$ m) à plusieurs températures (500°C à 1000°C) sont représentés dans la figure 16.

Les spectres de diffraction de rayons X du verre calciné à 500,600, 700, et 800°C, ne montrent pas une structure cristalline bien définie, ce qui indique que le verre est toujours amorphe. Les spectres de diffractions de rayons X du verre calciné à 900°C et 1000°C montrent des pics de cristallinité, le principale pic de diffraction à  $2\theta : 26.7^\circ$  du plan (101) correspond à la phase minéralogique qui est le quartz, principale phase minéralogique du verre.

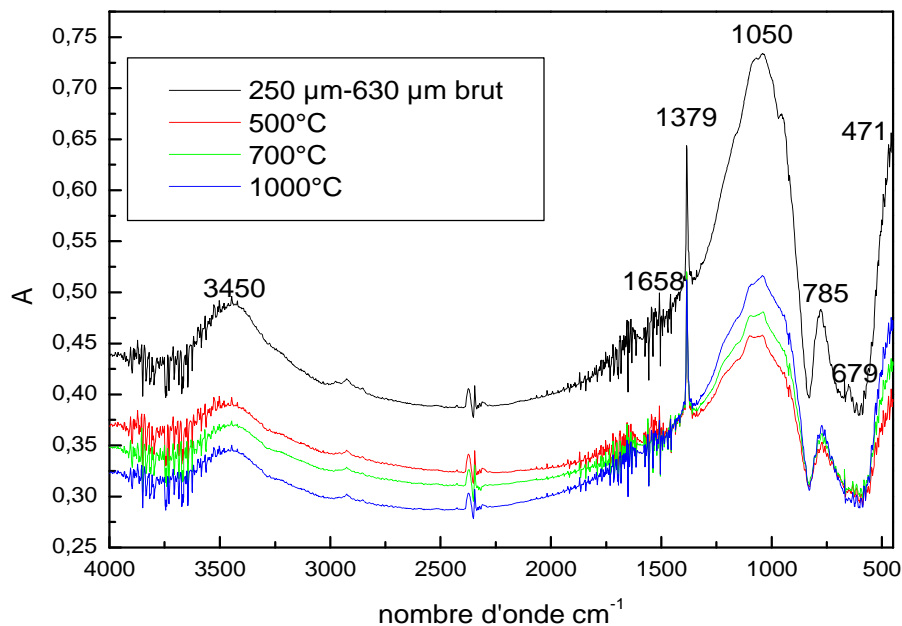


**Figure16** : Diffractogrammes X de verre de granulométrie (250 $\mu$ m-630 $\mu$ m) calciné à différents températures de T°C (500°C-1000°C).

### III.2.2. Spectroscopie infrarouge IR

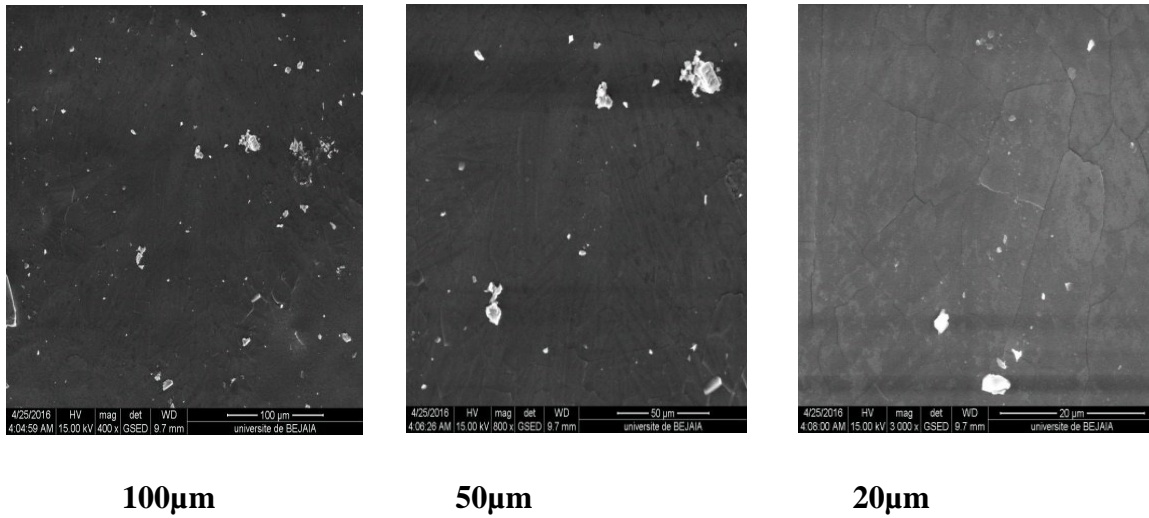
Les spectres infrarouges du verre de la granulométrie 250 $\mu\text{m}$ -630 $\mu\text{m}$  calciné à différents températures 500°C, 700°C, 1000°C, sont représentés dans la figure 17. les spectres infrarouge du verre brut présente des bandes de vibration situées à 3500,770,463  $\text{cm}^{-1}$  et une large bande centrée autour 1050  $\text{cm}^{-1}$ , relatives respectivement à l'eau physisorbée, aux vibrations d'élongation symétrique Si-O-Si, aux vibrations de déformation O-Si-O, et aux vibrations d'élongation asymétrique Si-O-Si. les échantillons de verre de la granulométrie 250 $\mu\text{m}$ -630 $\mu\text{m}$  présentent mêmes bandes de vibration situées à 3450,785,471  $\text{cm}^{-1}$  et une large bande située à 1050  $\text{cm}^{-1}$  relatives respectivement à H<sub>2</sub>O physisorbée, aux vibrations d'élongation symétrique Si-O-Si, aux vibration de déformation vibration O-Si-O, aux vibration asymétrique Si-O-Si.

En plus des bandes présentes dans les verres de nouvelles bandes apparaissent à 1379,679  $\text{cm}^{-1}$ , elles sont attribuées à la présence de carbonates et une bande à 1658 $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la déformation de la molécule d'eau (figure17).



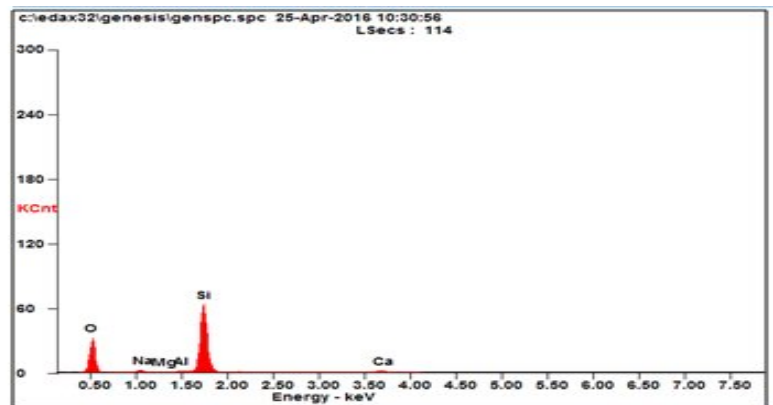
**Figure17** : Spectre IR de verre calciné à 500°C, 700°C et1000°C.

III.2.3. Caractérisations morphologique



A-micrographies à différents grossissements

Elément	Wt%	At%
OK	45,93	59,98
NaK	01,71	01,55
MgK	00,24	00,20
AlK	00,87	00,67
SiK	48,81	36,32
CaK	02,45	01,28



B-Tableau montrant la composition chimique par l’EDAX

C-spectre électronique montrant la composition chimique par l’EDAX.

Figure 18 : Images MEB couplées à l’EDAX de la fraction 250-630µm calciné à 1000°C.

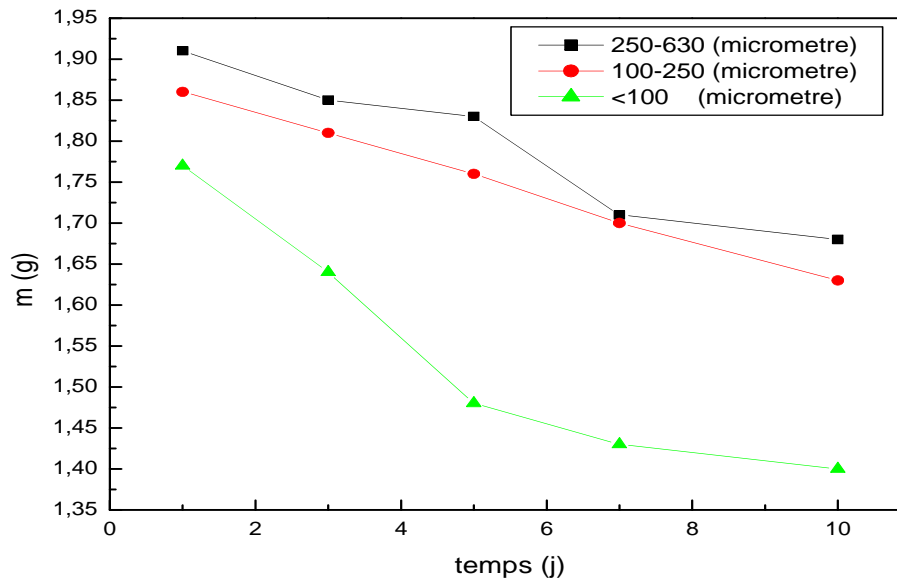
Après la calcination, le verre de la fraction 250-630µm 1000°C, ces grains de quartz avec un grossissement (x400, 100µm, x800, 50µm, x3000, 20µm) micrographies montre une morphologie d’un grain de quartz de morphologie lamellaire, on observe les principaux éléments (Si, O, Ca), mais on note une modification sensible de la composition des éléments de substitution (Na, Mg, Al, Co) ainsi que la concentration qui diminue nettement ,par élimination des matières organique due à l’effet de calcination.



### III.3. Etude de la dissolution du verre

#### III.3.1. Influence de la granulométrie

L'effet de la granulométrie (250 $\mu$ m-630 $\mu$ m, 100 $\mu$ m-250 $\mu$ m,  $\square$ 100 $\mu$ m) sur la dissolution de verre a été étudié dans une solution de NaOH (2M) à 50°C (figure19).



**Figure 19:** Valeurs des pertes de masse en fonction du temps pour différentes granulométries (T=50°C [NaOH]=2M, 250 $\mu$ m-630 $\mu$ m ,100 $\mu$ m-250 $\mu$ m,  $\square$ 100 $\mu$ m).

Pour un temps donné, les valeurs des pertes en masse varient en fonction de la granulométrie. En effet, la dissolution est d'autant plus importante que la taille des grains de verre est faible. Pour une granulométrie  $\square$  100 $\mu$ m le taux de dissolution est environ trois fois supérieur à celui de la granulométrie comprise entre 250 $\mu$ m-630 $\mu$ m et deux fois supérieur à celui de la granulométrie comprise entre 100 $\mu$ m-250 $\mu$ m. De même, l'échantillon  $\square$ 100 $\mu$ m présente un taux de dissolution environ trois fois supérieur à celui de l'échantillon 250 $\mu$ m-630 $\mu$ m pour un même temps (1 j).

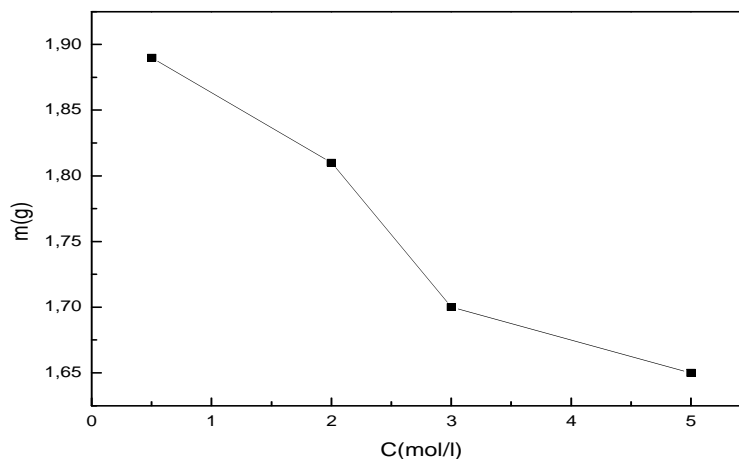
Lorsque la granulométrie du verre est faible le taux de dissolution est élevé, les valeurs des pertes de masses de différentes granulométries en fonction de temps (jour) sont données dans le tableau 3.

**Tableau 3 :** les valeurs des pertes de masses de différente granulométrie en fonction de temps (jour).

Temps (jour)	1jour	3jours	5jours	7 jours	10jours
Pertes de Masse (g) ( $\Delta m$ )					
250 $\mu\text{m}$ -630 $\mu\text{m}$	0,09g	0,15g	0,17g	0,29g	0,32g
100 $\mu\text{m}$ -250 $\mu\text{m}$	0,14g	0,19g	0,24g	0,30g	0,37g
□100 $\mu\text{m}$	0,23g	0,36g	0,57g	1,43g	0,60g

### III.3.2. Influence de la concentration

Afin de mettre en évidence l'effet de la concentration sur la dissolution du verre, une masse de 2 g de verre 250 $\mu\text{m}$ -630 $\mu\text{m}$  est introduite dans une solution de NaOH à différentes concentrations. Les concentrations utilisées pour l'étude sont de 0.5M, 2M, 3M, 5M pendant trois jours,



**Figure20:** Valeurs des pertes en masses de la granulométrie 250 $\mu\text{m}$ -630 $\mu\text{m}$  en fonction de la concentration de la solution alcaline à 50°C pendant 3 jours.

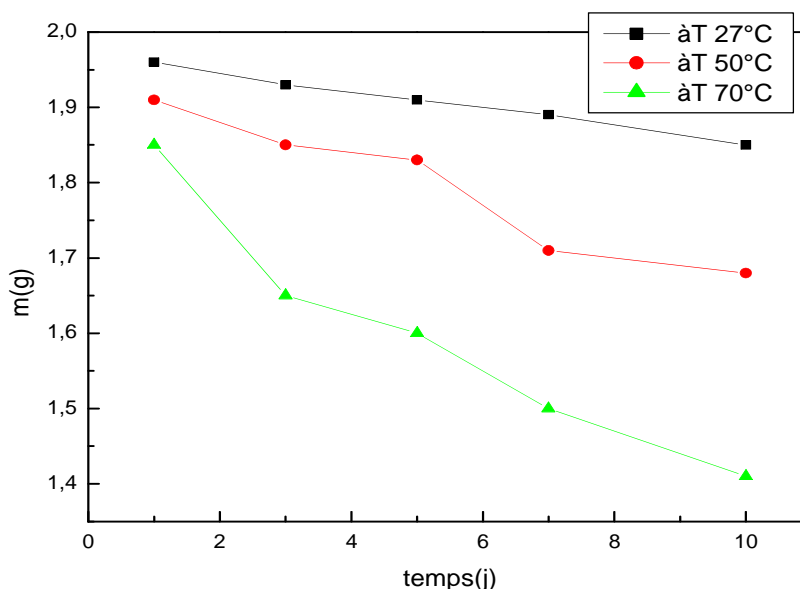
La dissolution du verre augmente avec la concentration de la solution NaOH (figure21). Lorsque la concentration de NaOH passe de 0.5 M à 2M le taux de la dissolution est deux fois supérieur, et de 0.5M à 5M le taux de dissolution est multiplié (tableau4).

**Tableau 4 :** Valeurs de pertes en masses en fonction de la concentration (M), (250 $\mu$ m-630 $\mu$ m, 03 j, 50°C).

Concentration(M)	0,5M	2M	3M	5M
Perte en masses(g)	0,11g	0,19g	0,30g	0,35g

### III.3.3. Influence de la température

Afin d'étudier l'effet de la température sur la dissolution du verre, une masse de 2g de verre (250 $\mu$ m-630 $\mu$ m) a été introduite dans une solution de NaOH (2M) à différentes températures, 27°C, 50°C et 70°C pendant 1 j, 3 j, 5j, 7j, 10j.



**Figure21 :** Valeurs de pertes de masses en fonction de temps (jour) dans une solution de NaOH (2M) à différentes températures (27 ,50°C et 70°C).

D'après les courbes de la figure 21, nous constatons que lorsque la température et le temps de la réaction augmentent le taux de la dissolution augmente

**Tableau 5 :** les valeurs de perte de masses en fonction de temps (jour) pour différents température (T ambiant, 50°C et 70°C).

Temps (jour)	1jour	3jours	5jours	7jours	10jours
$\Delta m$ (g) à 27°C	0,04g	0,07g	0,09g	0,11g	0,15g
$\Delta m$ (g) à 50°C	0,09g	0,15g	0,17g	0,29g	0,32g
$\Delta m$ (g) à 70°C	0,15g	0,35g	0,40g	0,50g	0,59g

Pour une augmentation de 20 °C, le taux de dissolution du verre est double pour les trois températures révélant que la dissolution du verre est thermiquement activée. Ce résultat est en accord avec la littérature [22,32], la relation entre la vitesse de réaction et la température obéit à la loi d'Arrhenius [33], selon l'équation(7)

$$\text{Log } Q=C/T \quad (7)$$

Ou :

Q : la vitesse de reaction, (mg .cm<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>)

T : la température absolue, (K)

C : une constante.

En considérant une surface et un temps de réaction identique ,le taux de variation de la perte de masse [ $\Delta m/m_0$ ]est donné par l'équation qui permet d'accéder à l'énergie d'activation.

$$\Delta m /m_0= A \exp (-E_a/RT)$$

ou

E<sub>a</sub> :Energie d'activation de la reaction (J. mol<sup>-1</sup>),

R : la constante des gaz parfait (8.314 jmol<sup>-1</sup>k<sup>-1</sup>),

T : temerature absolue (K),

A : facteur pré-exponentiel,

**Tableau 6 :** Valeurs de  $\Delta m/m_0$  et la température (k) pour le temps 10j

$\Delta m/m_0$	0,075	0,160	0,295
T(k)	300	323	343

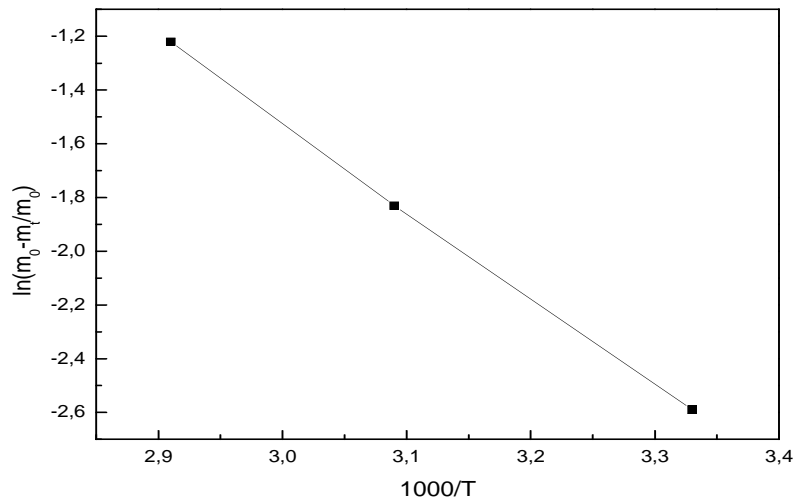
**-Calcul de l'énergie dactivation**

On a:  $m_0-m_t/m_0=A \exp (-E_a/RT)$

$\text{Ln}( m_0-m_t/m_0)=\text{ln}A-(E_a/RT)$

$\text{Ln}( m_0-m_t/m_0)=(-E_a/R)*1/T +\text{ln } A$

$\text{Ln}( m_0-m_t/m_0 )=(-E_a/R)*1/T+\text{cst}$



**Figure 22 :** la variation de  $\ln (m_0 - m_t/m_0)$  en fonction de  $1000/T$ .

La courbe  $\ln [(m_0 - m_t)/m_0]$  en fonction de  $1000/T$  est une droite dont la pente  $=(-E_a/R)$ .

$$\text{Tg } \alpha = (-2,53 + 1,22)/(3,33 - 2,91)$$

$$\text{Tg } \alpha = -1,31/0,42$$

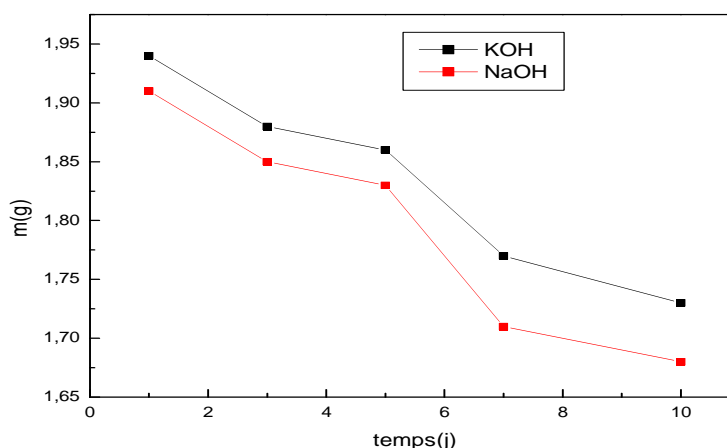
$$\text{Tg } \alpha = -3,11 \rightarrow E_a/1000T = -3,26$$

Energie d'activation :  $E_a = 27,11 \text{ kJ. mol}^{-1}$

La valeur de l'énergie d'activation ( $27,11 \text{ kJ. mol}^{-1}$ ) est plus faible que celle donnée par Cooper [34] qui annonce, pour un intervalle de 10 à 250°C, une valeur de l'énergie d'activation de  $78,5 \text{ kJ. mol}^{-1}$ . Cet écart peut provenir de la nature du verre et de la granulométrie utilisée.

### III.3.4. Influence de nature de la solution alcaline

L'effet de la nature de la solution alcaline utilisée sur la dissolution du verre a été étudié, une masse de 2g de verre  $250\mu\text{m}-630\mu\text{m}$  est introduite dans une solution de NaOH (2M) et KOH (2M) pendant 1j, 3j, 5j, 7j, 10j. Les résultats obtenus sont présentés par la figure 23.



**Figure 23 :** Valeurs des pertes en masses (g) en fonction de temps (jour) pour différentes solution KOH (2M) et NaOH (2M).

La perte de masse de verre dissous dans la solution NaOH est plus élevée que celle de verre dissous dans KOH, les rayons ioniques de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  sont respectivement de 95 Pm et de 133 Pm selon Pauling [35], plus la taille est faible, plus le cation est mobile et diffusera mieux de la surface vers le cœur du verre.

L'utilisation de NaOH comme base d'attaque entraîne une meilleure dissolution du verre comparé à la base KOH dans les mêmes conditions.

**Tableau 7 :** les valeurs des pertes des masses (g) en fonction de temps (jour) pour différentes solutions de KOH (2M) et NaOH (2M).

Temps (jours)	1jours	3jours	5jours	7jours	10jours
KOH (2M)	0,06g	0,12g	0,14g	0,23g	0,27g
NaOH (2M)	0,09g	0,15g	0,17g	0,29g	0,32g

### Conclusion :

Pour un même échantillon de verre mise en contact avec une solution alcaline, la dissolution du verre est favorisée par:

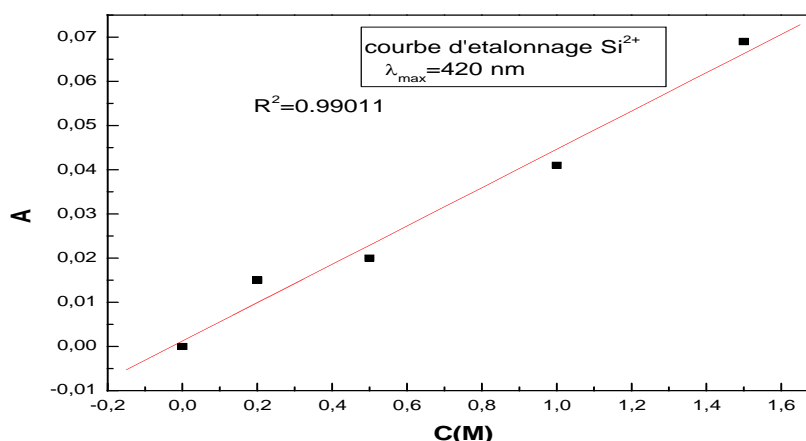
- L'augmentation de la concentration de la solution alcaline.
- L'augmentation de la température.
- La diminution de la taille de granulométrie.
- La nature de la solution alcaline (NaOH et KOH).

### III.4. Dosage de $\text{Si}^{+2}$ par UV- visible

#### III.4.1. Résultats des courbes d'étalonnages

**Tableau 8** : Résultats de courbe d'étalonnage à la longueur d'onde 420nm

Concentration (mg. l <sup>-1</sup> )	0,2	0,5	1	1,5
Absorbance	0,015	0,020	0,041	0,069



**Figure 24** : Courbe d'étalonnage.

#### III.4.2. Résultats du dosage de silice ( $\text{Si}^{+2}$ )

Après réaction chimique entre le verre et la solution alcaline, sous l'effet de la granulométrie, la concentration et la nature de la solution et de la température, les filtrats sont dosés pour déterminer la concentration de silicium ( $\text{Si}^{+2}$ ), la valeur de la concentration en  $\text{Si}^{+2}$  est un paramètre important sur la dissolution du verre.

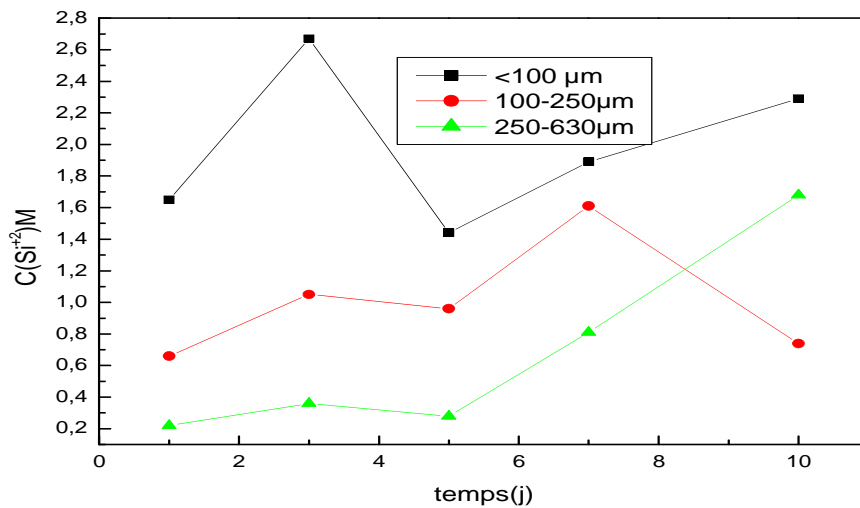
##### III.4.2.1. L'effet de la granulométrie

La figure 25 représente la variation de la concentration de silice  $\text{Si}^{+2}$  dans les filtrats en fonction du temps, cette variation pour les trois granulométries (<100 $\mu\text{m}$ , 100-250 $\mu\text{m}$  et 250-630 $\mu\text{m}$ ). La valeur de la concentration de  $\text{Si}^{+2}$  est plus importante dans la granulométrie <100 $\mu\text{m}$  et la concentration de  $\text{Si}^{+2}$  plus faibles dans la granulométrie 250-630 $\mu\text{m}$ .

Pour la granulométrie 250-63 $\mu\text{m}$ , la valeur de la concentration de silicium augmente avec l'augmentation de temps de la réaction. En comparant ces résultats à celle des pertes de masses, on peut conclure que la dissolution du verre se fait de façon congruente.

**Tableau 9** : Résultats de la concentration de silice en fonction de temps pour les trois granulométries (<100 $\mu\text{m}$ , 100-250 $\mu\text{m}$  et 250-630 $\mu\text{m}$ ).

Temps(j)	1j	3j	5j	7j	10j
Absorbance	0,072	0,017	0,063	0,083	0,101
[Si <sup>2+</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> ) <100 $\mu\text{m}$	1,65	2,67	1,44	1,89	2,29
Absorbance	0,031	0,047	0,043	0,070	0,034
[Si <sup>2+</sup> ](mg.l <sup>-1</sup> ) 100-250 $\mu\text{m}$	0,66	1,05	0,96	1,61	0,74
Absorbance	0,012	0,017	0,014	0,037	0,074
[Si <sup>2+</sup> ] (mg.l <sup>-1</sup> ) 250-630 $\mu\text{m}$	0,219	0,36	0,28	0,81	1,68



**Figure 25**: Concentration de silice en fonction du temps pour les trois granulométries (<100 $\mu\text{m}$ , 100-250 $\mu\text{m}$  et 250-630 $\mu\text{m}$ ).

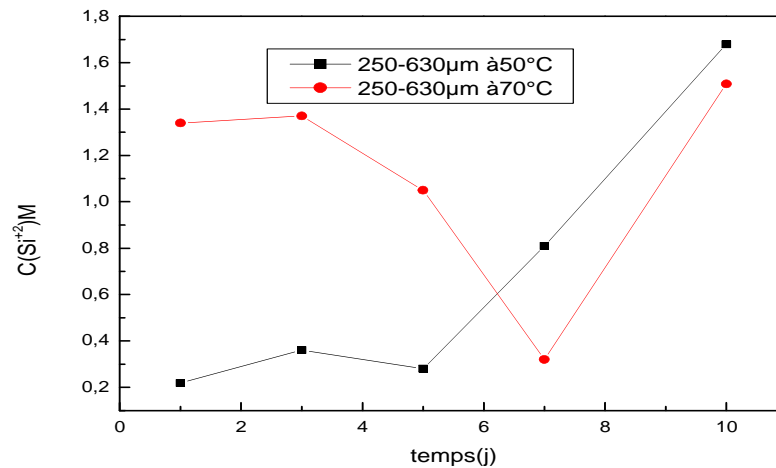
#### III.4.2.2. L'effet de la température (250-630 $\mu\text{m}$ )

Les valeurs de la concentration de silice dans les filtrats à 50°C sont plus faibles par rapport à celle de 70°C (tableau 8) pour une même température 70°C la valeur de la concentration de silicium dans le filtrat augmente avec la variation du temps de la réaction 1j, 3j, 5j, 7j et 10j (figure 27). En comparant ces résultats à celle des pertes de masses, la dissolution de verre est favorisée par l'augmentation de la température et le temps de réaction.



**Tableau 10** : Résultats de la concentration de silice en fonction du temps à différentes température 50°C, 70°C.

Temps(j)	Concentration à T=50°C	Concentration à T=70°C
1j	0,219	1,34
3j	0,36	1,37
5j	0,28	1,05
7j	0,81	0,32
10j	1,68	1,509

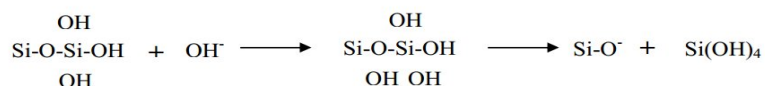


**Figure 26**: Concentration de silice en fonction du temps à différentes température.

#### III.4.2.3. L'effet de la solution alcaline (KOH et NaOH)

La figure 27 représente les valeurs de la concentration de silicium dans le filtrat en fonction de temps pour les différentes solutions alcalines NaOH et KOH, la concentration de silice généralement augmente avec l'augmentation du temps de réaction pour les deux solutions alcalines.

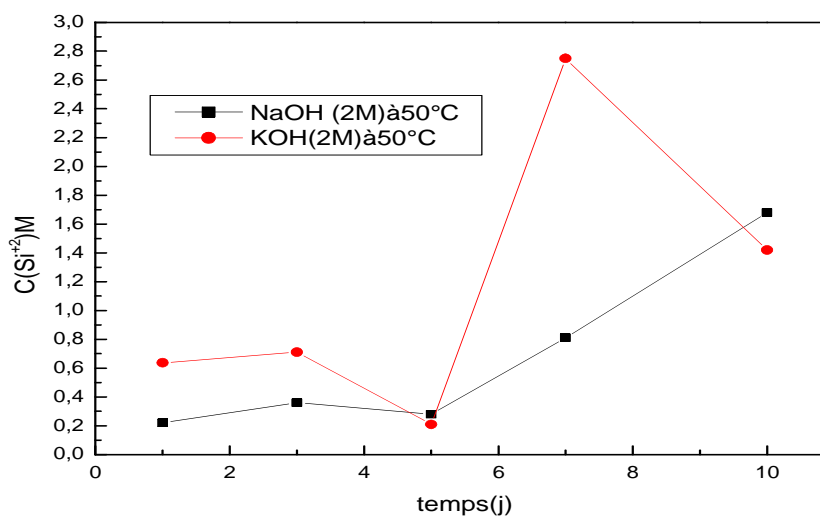
Les valeurs de la concentration de silice sont plus élevées dans NaOH (2M) (tableau 11). Par ailleurs, l'utilisation de NaOH comme base d'attaque entraîne une meilleure dissolution du verre par rapport à la base KOH pour des concentrations identiques. Cela est dû aux rayons ioniques de  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . Ce résultat suggère donc que la dissolution du verre n'est pas seulement due à l'apport des ions hydroxydes [35] mais aussi au cation alcalin qui contribue à la dégradation du verre. Il pourrait ainsi contribuer à polariser les liaisons Si-O-Si entraînant leur rupture selon la réaction ci-dessous



Selon l'équation précédente une quantité plus importante en ions hydroxyde de la solution attaquante augmentera la formation de l'intermédiaire et ceci conduira à une rupture plus importante des liaisons Si-O-Si.

**Tableau 11** : Résultats de la concentration de silice en fonction du temps pour différentes solution alcaline (NaOH et KOH).

Temps (j)	Concentration de $\text{Si}^{+2}$ (NaOH 2M)	Concentration de KOH
1j	0,219	0,637
3j	0,36	0,71
5j	0,28	0,21
7j	0,81	2,75
10j	1,68	1,42



**Figure 27**: Concentration de silice en fonction du temps pour différents solvants (NaOH et KOH).

#### III.4.2.4. L'effet de la concentration

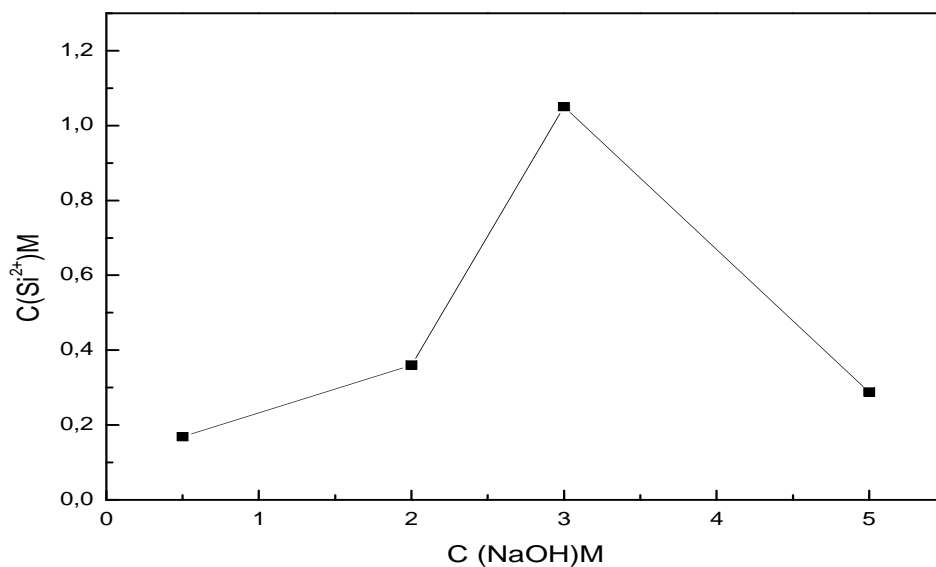
La figure 28 montre la variation de la concentration de silice dans les filtrats en fonction de temps de l'évolution de la concentration de la solution NaOH.

Les valeurs de la concentration de silice augmentent avec l'augmentation de la concentration de la solution NaOH quand on compare ces résultats aux résultats obtenus dans

la perte de masse, on peut dire que l'augmentation de la concentration de la solution NaOH favorise la dissolution du verre.

**Tableau 12:** Résultats de la concentration de silice en fonction de la concentration de NaOH

Concentration (NaOH) M	Concentration ( $\text{Si}^{+2}$ ) M
0,5	0,169
2	0,36
3	1,35
5	0,288



**Figure28:** Concentration de silice en fonction de la concentration de NaOH.

Les résultats de dosage de la silice montre que la dissolution du verre est favorisée globalement par :

- Une diminution de la granulométrie.
- Une augmentation de la concentration de la solution alcaline.
- Une augmentation de la température.
- La nature de la solution alcaline.

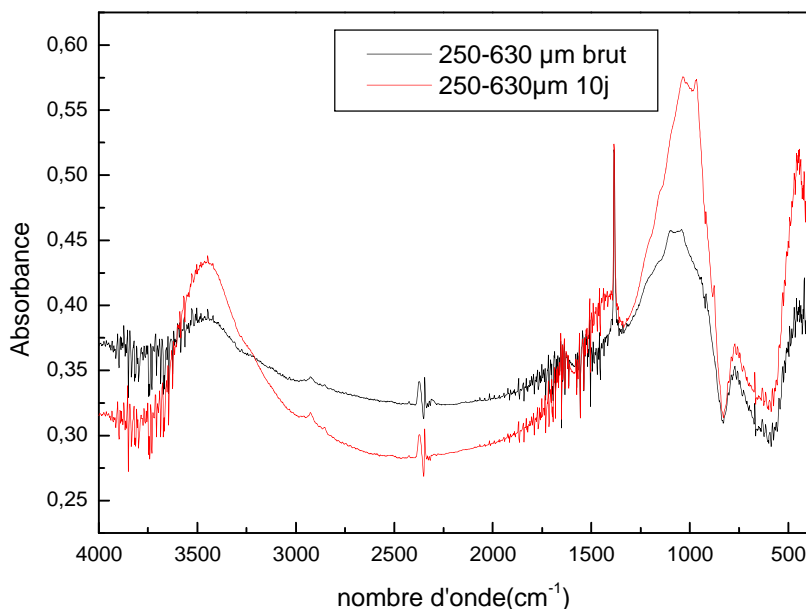
### III.5. Caractérisation physico-chimique des résidus

Afin de comprendre les différents mécanismes de dissolution, il est nécessaire d'identifier les caractéristiques physico chimiques des résidus de verre.

#### III.5.1. Spectroscopie Infrarouge (IR)

Le résidu obtenu après la dissolution du verre (granulométrie 250-630 $\mu\text{m}$ ) dans NaOH (2M) à 50°C pendant 10j, a été caractérisé par infrarouge afin de caractériser les conséquences de l'attaque du verre par la solution alcaline en fonction de la température et du temps de réaction.

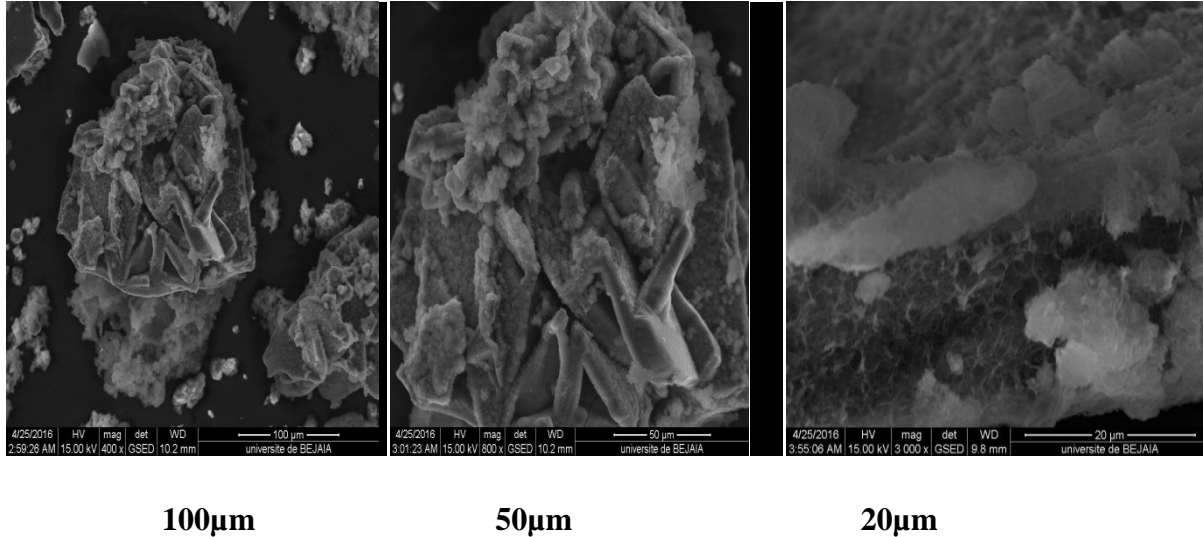
La figure 29 représente les spectres du verre brut (250-630 $\mu\text{m}$ ) et du verre attaqué par la solution NaOH 2M à 50°C pendant 10j, En comparant les deux spectres, nous constatons que les bandes d'absorption du spectre du verre attaqué par NaOH sont plus accentuées signifiant que les teneurs de groupement silanol et d'eau liée sont plus importantes, nous observons aussi l'apparition de nouvelles bandes dans le domaine 1500-1200  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique d'espèces carbonatées.



**Figure 29:** Spectre IR de verre 250-630 $\mu\text{m}$  brut et 250-630 $\mu\text{m}$  dissous dans NaOH 2M pendant 10j à 50°C.

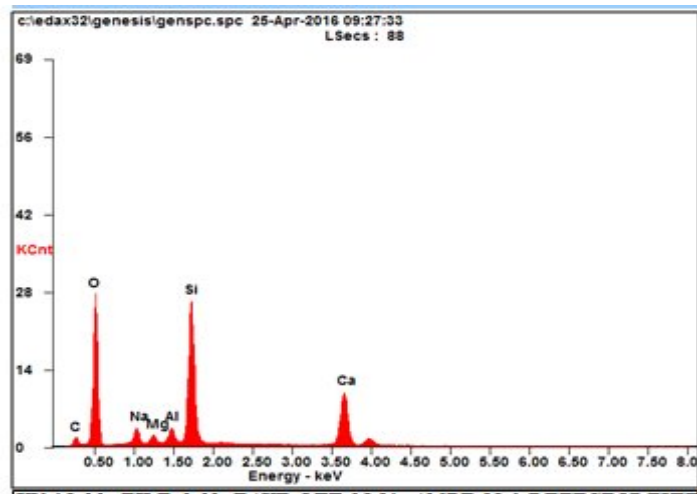
III.5.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDEX

La figure 30 présente les micrographies de résidu du verre 250-630µm 50°C pour différents grossissements (X400 100µm, X800 50µm, X3000 20µm).



A-Micrographies à différents grossissements

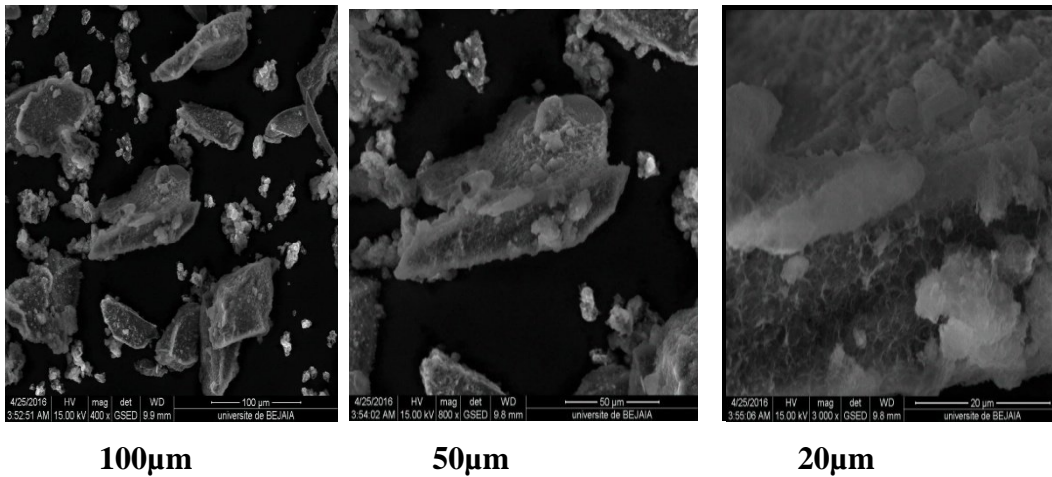
Elément	Wt%	At%
CK	08,56	13,82
OK	49,10	59,52
NaK	02,95	02,49
MgK	01,20	00,96
AlK	02,15	01,54
SiK	20,45	14,12
CaK	15,58	07,54



B-Tableau montrant la composition chimique par l'EDAX

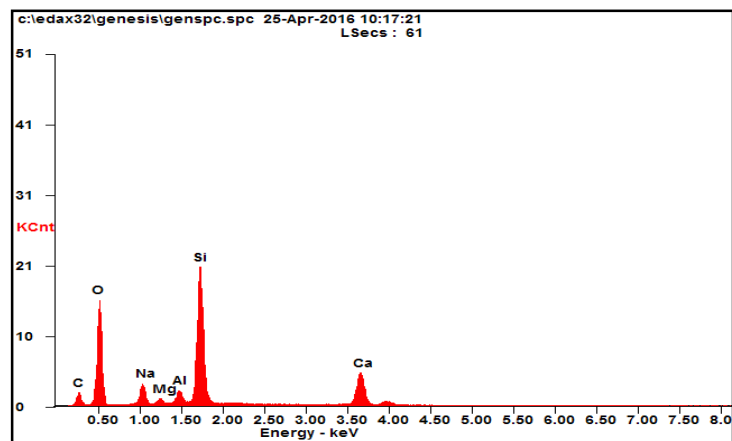
C-Spectre électronique montrant la chimique par l'EDA

Figure 30 : Micrographies, spectres et Analyse chimique par MEB couplé à l'EDAX du verre brut de la granulométrie 250µm-630µm à T=50°C.



A-micrographies à différents grossissements

Elément	Wt%	At%
CK	15,91	24,65
OK	42,21	49,09
NaK	04,23	03,42
MgK	00,80	00,62
AlK	02,20	01,52
SiK	23,36	15,48
CaK	11,28	05,24



B-Tableau montrant la composition chimique par l'EDAX

C-Spectre électronique montrant la composition chimique par l'EDAX

**Figure 31** : Micrographies, spectres et Analyse chimique par MEB couplé à l'EDAX de verre brut de la granulométrie 250µm-630µm à T=70°C.

Après l'attaque du verre par solution alcaline à différentes températures (50°C et 70°C), la micrographie montre une morphologie lamellaire et poreuse avec un grossissement (X400 100µm, X800 50µm, X3000 20µm), L'analyse EDAX permet d'avoir une estimation de la composition à base des éléments silicium et oxygène caractérisant le quartz avec le carbone et calcium, et les éléments traces (Mg, Na, Al).

La composition chimique par l'EDAX montre que le pourcentage de carbone est plus important à 70°C par rapport à celui à 50°C.

# Conclusion



### Conclusion générale

Cette présente étude porte essentiellement sur la dissolution des déchets de verre dans un milieu basique.

Des séries d'expériences ont été réalisées, à la recherche des conditions de mise en solution des verres, tel que la granulométrie, la température, la concentration et la nature de la solution basique.

Avant de procéder à la réalisation de notre objectif, une caractérisation physicochimique de la matière première a été faite.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que les déchets de verre ne présentent pas de signaux de diffraction donc les déchets de verre ne présentent pas une structure cristalline bien définie. Ce qui indique qu'ils sont amorphes.

La calcination influe sur la structure cristalline du verre, l'analyse par DRX montre que ce dernier sans traitement thermique est amorphe, et commence à se cristalliser à partir de 900°C, par formation de pics de diffraction qui sont dus à la formation de SiO<sub>2</sub> cristallin. Ceci est confirmé par le microscope électronique à balayage.

Au cours de ce travail, nous avons étudié la dissolution de verre dans un milieu basique qui est due à la solubilisation du silicium, et les résultats obtenus montrent que ; la dissolution est favorisée globalement par :

- Une diminution de la granulométrie.
- Une augmentation de la concentration de la solution basique.
- Une augmentation de la température.
- La dissolution plus est importante dans NaOH que dans KOH.

### Perspectives

En perspective, il serait également intéressant d'étudier la dissolution du verre dans un milieu acide et neutre, d'élargir cette étude à d'autres solutions basiques. Et enfin d'affiner les paramètres (l'agitation, la composition, la valeur du pH de la solution....)

# **Perspectives**

**RÉFÉRENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

- [1]: Douglas .R.W.et FRANK S .A History of Glassmaking Foulis CO (London).(1972).
- [2] :Miriam GHLIGUI « Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds » Thèse doctorat, université D'Orléans, (2010)
- [3] :GUEZZOUN HANANE « Etude physico-chimique et spectroscopique de l'ion de cobalt dans les verres  $Sb_2O_3-Li_2O-WO_3$  » Thème Magister (2012).
- [4] W.H Zachariasen, "The atomic arrangement in glass". Journal of Am. Chem. Soc., 54, 1932, p. 3841-3851.
- [5] Séka Simplicie KOUASSI « Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline » Thèse Doctorat, UNIVERSITE DE COCODY ABIDJAN, (2011).
- [6] Frédéric Élie, septembre 2007, Les verres.
- [7] Glas Trosch Holding AG, Bützberg ; Le verre et ses applications, 4ème édition.
- [8] Azzedine Ayadi « Technologie du verre » Edition : 2.10.4285, Ben-Aknoun (Alger),2004.
- [9]: R. L. Mozzi, B.E. Wren, the structure of vitreous silica, Applied Crystallography, 2(1969), 164-172
- [10.]: Warren B.E., 1933, X-ray diffraction of vitreous silica, Zeitschrift Fur Kristallographie. 86, 349
- [11] J.zarzcki, « Les verres et l'état vitreux », Edition Masson ,1982.
- [12] Sabine Portal « CORROSION DE VERRES DE SILICATE ANALYSE TEXTURALE DE LA COUCHE D'ALTERATION », UNIVERSITE DE MONTPELLIER II, (2011).
- [13] CHARTIER, P. (1997). "La surface du verre: bases scientifiques pour la recherche industrielle." *Verre*, 3(3), 5-13.
- [14] DOREMUS, R. H. (1988). "Reaction of glasses with aqueous and non aqueous environments" Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 125, 177-188.
- [15] LANFORD, W. A., DAVIS, K., LAMARCHE, P., LAURSEN, T., GROLEAU, R., and DOREMUS, R. H. (1979). "Hydratation of soda-lime silica glass" Journal of Non-Crystalline Solids, 33, 249-266.
- [16] G.W MacLellan, E.B. Shand, Glass engineering handbook, Mc Graw-Hill, New york, 1984
- [17] C. Cailleteau, on the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water, Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 2008, p. 117-123.

- [18] A.A. Ahmed et I.M. Youssof, attack on soda-lime-silica glass bottles by acetic, citric and oxalic acids, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 70, 1997, p. 76-85
- [19] J. Barton et C. Guillemet, *LE VERRE, science et technologie*, EDP sciences, juin 2005.
- [20] K. G. Nickel et S. Merkel, Mechanisms and kinetics of silica-rich binary Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glass corrosion in 100°C water at pH=7, *Key Engineering Materials*, 336-338, 2007, p 1823-1826.
- [21] B. M. J. Smets, on the mechanism of the corrosion of glass by water, *Philips Tech. Rev.*, 42, 1985, p. 59-64.
- [22] A. Paul, "Chemistry of Glasses". Ed. Chapman and Hall, New York, (1982).
- [23] Y. Niibori, M. Kunita, Dissolution rate of amorphous silica in high alkaline solution, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 37, 2000, p. 349-357.
- [24] H. Mori, « Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using sodium hydroxyde » *J. Cer. Soc, Jap*, 111, 2003, p.376-381.
- [25] A. Satoh, Water glass bonding, *Sensors and Actuators A*, 72, 1999, p.160-168.
- [26] Recyclage de verre d'emballage.
- [27] Mirakoff alexandra, eberlin ludovic, gesnel corentin et messaraa cyril, (2008), le recyclage, projet tutore dut 1ere année.
- [28] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Lignes directrice concerne
- [29] L.Adrar.et R.Melouk, Etude de la solubilité du quartz et des éléments traces dans le sous-produit GOO et GO, mémoire master II université A. Mira BEJAIA.2013.
- [30] I. Pajares, S. Martinez-Ramirez, M.T. Blanco-Varela, *Cement and Concrete composites* 25, 2003, p. 861
- [31]: T. Fuss, A. Mogus-Milankovic, C.S. Ray, C. E. Lesher, R. Youngman, D.E. Day. Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure. *J. Non-Cryst. Solids* 352, 2006, p.4101.
- [32]: G.W MacLellan, E.B. Shand, *Glass engineering handbook*, Mc Graw-Hill, New york, 1984.
- [33] :E.M.Rabinovich, Preparation of glass by sintering , *journal of material science* , 1985, volume 20, pp 4259-4297.
- [34] :M. Bernard, F. Busnot, *Usuel de chimie générale et minérale*, Dunod, 1996, paris.
- [35]: G. I. Cooper et G. A. Cox, The aqueous corrosion of potash-lime-silica glass in the range 10 – 250°C, *Applied Geochemistry*, 11, 1996, p. 511-521.

**Résumé :**

L'utilisation des déchets de verre comme renforts ou liant (solution de silicate de sodium), pour l'élaboration de nouveaux matériaux, implique une meilleure compréhension de la réactivité des espèces siliceuses en milieu basique. Pour répondre à cette préoccupation, l'attaque basique de verre a été développée.

Nous avons étudié quelques paramètres influençant la dissolution de verre, tel que la granulométrie, la température, la concentration et la nature de la solution basique.

La caractérisation par la DRX et l'infrarouge et MEB, nous montre que la silice est l'élément le plus abondant dans le verre utilisé dans cette étude.

D'après les résultats obtenus nous constatons que la dissolution est favorisée par : l'augmentation de la température, le solvant basique NaOH, la plus faible taille de verre la concentration la plus forte.

**Mots clés :** Verre ; dissolution ; solution basique ; caractérisation.